QD
453
.S3

UNIVERSITY OF WISCONSIN • LIBRARY •

Beiträge

zur

Physikalischen Chemie

von

C. F. Schönbein,

Professor der Chemie in Basel.

Basel.

Druck und Verlag der Schweighauser'schen Buchhandlung.

1844.

Beiträge

zur

Physikalischen Chemie

von

C. F. Schönbein,
Professor der Chemie in Basel.

Basel.
Druck und Verlag der Schweighauser'schen Buchhandlung.
1844.

QD
453
.53

Dem thätigen und verdienten

Forſcher auf dem voltaiſchen Gebiete

Herrn

A. de la Rive.

als Beweis der Hochachtung gewidmet

vom

Verfaſſer.

Vorwort.

Nachstehende Abhandlungen sind bei akademischen und andern lokalen Gelegenheiten geschrieben und daher auch nur Wenigen bekannt geworden; da aber in denselben Gegenstände von allgemeinerem Interesse besprochen werden, so habe ich es nicht für unpassend erachtet, diese Aufsätze zusammen drucken zu lassen und in Form eines Büchleins einem weitern Leserkreis zu übergeben.

Wie groß auch die Fortschritte sind, welche die Chemie täglich macht, so bestehen dieselben doch vielmehr in der Vermehrung des thatsächlichen Materiales, als in der Erweiterung unserer Einsicht in den Zusammen-

hang der chemiſchen Erſcheinungen. Verglichen mit einigen andern Zweigen der Naturwiſſenſchaft iſt die Chemie hinſichtlich ihrer theoretiſchen Ausbildung in der That noch äußerſt lückenhaft und merkt man derſelben noch gar ſehr ihre Jugendlichkeit an. Vor Allem fehlt derſelben noch ein oberſtes Princip, durch welches ſämmtliche ihrem Gebiete angehörigen Phänomene auf eine genügende Weiſe unter einander verknüpft und erklärt werden können; denn weder die Annahme einer eigenthümlichen Anziehungskraft in einfachen und zuſammengeſetzten Körpern, noch die Vorausſetzung, daß die chemiſchen Verbindungen und Trennungen ihren Grund in electriſchen Thätigkeiten haben, können als allgemeiner Erklärungsgrundſatz gelten, und dem jetzigen theoretiſchen Bedürfniß der Chemie genügen.

Als Beleg für die Richtigkeit dieſer Bemerkung will ich bloß den Umſtand anführen, daß man in neuerer Zeit zum Behufe der Erklärung gewiſſer chemiſchen Erſcheinungen die Hypotheſe einer „katalytiſchen Kraft“ erſonnen hat, und Andere für den gleichen Zweck gewiſſen Körpern eine Art von chemiſcher Anſteckungskraft oder das Vermögen beigelegt haben, den Zuſtand der Zerſetzung, in welchem ſie ſich befinden, auch auf

gewisse Materien überzutragen, ohne daß beide Arten von Subſtanzen nöthig hätten, hiebei ſtofflich auf einander einzuwirken.

Solche Kräfte haben offenbar wenig oder nichts gemein mit derjenigen Thätigkeit, welche man bisher unter dem Worte „chemiſches Ziehvermögen“ begriffen hat, oder mit demjenigen Agens, welches die Electrochemiker eine ſo durchgreifende Rolle auf dem Gebiete der Chemie ſpielen laſſen.

Aber auch noch nach einer andern Seite hin iſt unſer chemiſches Wiſſen ganz außerordentlich mangelhaft. Ueber die Art und Weiſe, wie die Elementarſtoffe in Verbindungen exiſtiren, haben wir noch nicht die geringſte ſichere Kenntniß, und alles, was bis jetzt von unſern ſcharfſinnigſten Chemikern über dieſen Gegenſtand geſagt worden iſt, geht nicht über das Gebiet der Vermuthungen und Hypotheſen hinaus. Ob z. B. im Waſſer der Sauerſtoff und Waſſerſtoff als ſolche vorhanden ſind, ob dieſelben noch in der fraglichen Verbindung ihre weſentlichen Eigenſchaften beſitzen, ob jedes Theilchen dieſer Elemente im Waſſer noch einen eigenen Raum einnimmt: das alles wiſſen wir nicht, obwohl die herrſchende Anſicht dieſe Fragen im bejahenden

Sinne beantwortet. Und selbst in dem Falle der Richtigkeit dieser Annahmen bliebe uns doch noch unbekannt, ob Wasserstoff und Sauerstoff unmittelbar zu Wasser sich vereinigen und in Letzterem einen chemischen Gegensatz bilden, oder ob z. B. $H_2 O$ mit $H O_2$, oder $H_3 O$ mit $H O_3$ u. s. w. verbunden sind.

Noch größer wird die Schwierigkeit, eine Kenntniß von der Zusammensetzung eines Körpers zu erhalten, wenn dieser mehr als zwei Elemente enthält. Was ist z. B. das gewöhnliche Schwefelsäurehydrat? Ist es Schwefelsäure und Wasser, wie man bisher angenommen? Oder ist der darin enthaltene Sauerstoff und Schwefel zu einem zusammengesetzten Körper verbunden, der die Stelle eines Elementes spielt, den chemischen Gegensatz zu Wasserstoff ausmacht und mit letzterm das fragliche Hydrat constituirt? Oder kann Schwefel und Wasserstoff ein Doppelradikal bilden und mit Sauerstoff die gewässerte Schwefelsäure erzeugen? Oder giebt es eine Verbindung von $H O_4$, die mit einem Mischungsgewichte Schwefels unser Hydrat hervorbringt? Alle diese und noch viele Zusammensetzungsweisen sind möglich; welches aber die wirkliche sei, das vermag uns mit Gewißheit kein Chemiker zu sagen,

denn der Zustand der Wissenschaft ist dermalen noch so, daß er durchaus keine sichern Mittel zum Behufe einer definitiven Entscheidung dieser Fragen an die Hand giebt.

Die heutigen sogenannten rationellen Formeln für zusammengesetzte Körper, und im besondern diejenigen, welche sich auf organische Materien beziehen, sind daher auch weit entfernt, ein zuverläßiger Ausdruck ihrer chemischen Constitution zu seyn, und können vorläufig nur als ein Mittel angesehen werden, uns die Uebersicht des riesenhaften Stoffes der Chemie erleichtern zu helfen.

Wird es uns aber je gelingen, eine Einsicht in die Art und Weise zu gewinnen, in welcher die Elemente in einer chemischen Verbindung vorhanden sind? Ist gegründete Hoffnung da, daß wir das Princip finden werden, aus welchem alle chemischen Erscheinungen eben so leicht sich ableiten lassen, als wir jetzt z. B. die Lichtphänomene aus der Annahme eines Aethers, oder den Inbegriff der electrodynamischen Thatsachen aus dem Verhalten zweier Stromtheile zu einander zu erklären vermögen?

Was im Gebiete der Erfahrungswissenschaften möglich oder nicht möglich ist, läßt sich nur in wenigen Fällen mit Gewißheit voraussagen; was indessen das in Rede stehende Problem betrifft, so scheint es nicht

zu den unauflöslichen zu gehören. Es fragt sich nun, auf welchem Wege dieses Ziel wahrscheinlicher Weise zu erreichen ist.

Wie ich dieß in einer der nachstehenden Abhandlungen bemerkt habe, werden nach meinem Dafürhalten die Chemiker im engern Sinne des Wortes die Hauptfragen ihrer Wissenschaft nie beantworten können, und wird das Verdienst, das sie um dieselbe sich erwerben, immer mehr in der Anhäufung von Thatsachen, als in der Erweiterung der Theorie bestehen.

Die Physik, welche es mit den allgemeinen Naturthätigkeiten zu thun und namentlich die Erforschung derjenigen Agentien zu ihrer Aufgabe hat, welche eine so wichtige Rolle auf dem Gebiete der Chemie spielen, nämlich mit der Erforschung der Wirkungen der Wärme, des Lichtes und der Electricität: diese Wissenschaft muß noch mehr, als bisher geschehen, zur Erweiterung des Verständnisses chemischer Erscheinungen benützt und in den Dienst der Chemie gezogen werden.

Damit aber dieß möglich sei, muß vor allererst der Uebelstand aufhören, daß die Physiker in der Regel zu wenig Chemiker, die Chemiker zu wenig Physiker sind, als daß die Einen ein lebhaftes Interesse an den

Gegenſtänden der Andern nehmen könnten. Das Obwalten dieſes Mißſtandes macht ſich am allerauffallendſten bemerkbar da, wo die Phyſik und Chemie ſo zu ſagen zuſammenfallen, nämlich auf dem Felde der electrolytiſchen Erſcheinungen. Hier vermag der bloße Phyſiker eben ſo wenig etwas auszurichten, als der bloße Chemiker; diejenigen aber, welche mit gründlichen chemiſchen Kenntniſſen eine genaue Kenntniß des Voltaismus verbinden, bietet das fragliche Gebiet ein reiches Feld der Forſchung dar, und ſie dürfen, wenn ſie auf demſelben thätig ſind, hoffen, Probleme der chemiſchen Theorie von der größten Wichtigkeit zu löſen, ſolche namentlich, welche ſich auf die Conſtitution der zuſammengeſetzten Körper beziehen.

Die neuere Geſchichte der Wiſſenſchaft liefert ſprechende Beweiſe von der Fruchtbarkeit derartiger phyſicochemiſcher Forſchungen; die glänzenden Entdeckungen eines Davy und Faraday z. B., welche wahre Epochen in der Entwickelung der Chemie begründeten, aus welcher andern Quelle ſind ſie gefloſſen, als aus der innigen Verbindung beider Wiſſenſchaften? Oder welcher anderweitigen Urſache, nächſt dem Genie dieſer Männer, hätten wir denn ſo bedeutende Leiſtungen zu verdanken,

wenn nicht dem glücklichen Umstande, daß die genannten Naturforscher ihre Untersuchungen vom chemisch-physikalischen Standpunkte aus anstellten? Auch mehr als eine bedeutende Arbeit von Berzelius und Gay-Lussac, von de la Rive und Becquerel, von Daniell und Grove u. a. m. trägt ihren physico-chemischen Ursprung so zu sagen an der Stirne.

Im Interesse der Wissenschaft muß man daher recht sehr wünschen, daß die von diesen Männern gegebenen Beispiele mehr nachgeahmt und Physik und Chemie enger unter einander verbunden werden, als dieß bis jetzt der Fall gewesen ist.

Wenn diese Blätter auch nur das Geringste dazu beitragen, physico-chemische Studien zu befördern, und der Ueberzeugung Raum zu verschaffen, daß durch dieselben der Theorie der Chemie großer Vorschub geleistet werden könne, so ist der Zweck, für welchen jene geschrieben wurden, vollkommen erreicht.

Basel, im December 1843.

Der Verfasser.

Ueber die Häufigkeit

der

Berührungswirkungen

auf dem

Gebiete der Chemie.

Die Eigenschaft des Platins, durch bloße Berührung die chemische Verwandtschaft des Sauerstoffes zum Wasserstoff bis zu dem Grade zu steigern, daß sich diese Elemente schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Wasser vereinigen, hat, seit dieselbe durch Davy und Döbereiner entdeckt wurde, die Aufmerksamkeit der wissenschaftlichen Chemiker mit allem Recht auf das Lebhafteste in Anspruch genommen und zu zahlreichen Untersuchungen über dieses wunderbare Vermögen Veranlassung gegeben. Trotz aller Mühe, welche es sich die Naturforscher schon haben kosten lassen, um zur Einsicht des Grundes der merkwürdigen Wirkungsweise des Platins zu gelangen, ist doch von ihnen bis heute der Schleier noch nicht gelüftet worden, den die Natur über die fragliche Erscheinung geworfen hat, ist uns die Ursache noch gänzlich unbekannt, durch welche jene Wirkung hervorgebracht wird. Eine der schönsten und werthvollsten Arbeiten, in der Absicht unternommen, das in Rede stehende Räthsel zu lösen, rührt von Faraday her, welcher ausgezeichnete Naturforscher mit der ihm eigenthümlichen Sinnigkeit und Umsicht den Gegenstand so zu behandeln wußte, daß derselbe für den damaligen Zustand der Wissenschaft völlig ins Klare gesetzt zu seyn schien.

Der britische Chemiker zeigte auf dem Wege des Versuches, daß der Zusammenhangszustand des Platins an und für sich nichts zu thun habe mit dem chemischen Einfluß, den dasselbe auf Sauerstoff und Wasserstoff ausübt; auch wurde von Faraday dargethan, daß die eigenthümliche Wirkungsweise des fraglichen Metalles in keinem Zusammenhange stehe mit irgend einer electrischen Beschaffenheit desselben, und daß alle volta'schen und chemischen Mittel, durch deren Anwendung das eigenthümliche Vermögen des Platins entweder gesteigert, oder falls dasselbe vernichtet zu seyn scheint, wiederhergestellt werden kann, nur dadurch wirken, daß sie von der Oberfläche des Metalles jeden fremdartigen daran haftenden Körper entfernen.

Um die chemische Vereinigung zu erklären, welche das Platin von reiner metallischer Oberfläche zwischen Sauerstoff und Wasserstoff bewerkstelliget, nimmt Faraday keine neue, dem Metalle eigenthümliche Kraft zu Hülfe, sondern es ist dieser Naturforscher der Meinung, daß die fragliche Verbindung auf einem sekundären Wege und durch bekannte Einflüsse physikalischer Art zu Stande gebracht werde.

Das Platin, sagt Faraday, verdichte in Folge einer von ihm gegen das Gasgemenge ausgeübten capillaren Anziehung den Sauerstoff und Wasserstoff auf seiner Oberfläche in einem so bedeutenden Grade, daß hiedurch die Theilchen dieser Luftarten nicht nur dem Metalle, sondern auch einander selbst möglichst nahe gerückt werden. Der Umstand, daß die Sauerstoff- und Wasserstoff-Theilchen da, wo sie das Platin begränzen, von gleichartigen Moleeülen keine abstoßende Einwirkung erleiden, muß nach dem britischen Chemiker die Verdichtung des fraglichen Gasgemenges noch

mehr begünstigen. Durch diese zwiefache Wirkungsweise des Platins sollen nun die beiden Wasserelemente in einen solchen Zustand versetzt werden, daß derselbe demjenigen sich nähere oder gleich komme, welcher von den Chemikern der Status nascens genannt wird und der erfahrungsgemäß die chemische Verbindbarkeit der Stoffe, welche sich in demselben befindet, bedeutend erhöht.

Wie sinnreich, einfach und genügend auch diese Erklärungsweise erscheinen muß, so bestimmen mich doch einige gewichtigen Gründe, dieselbe für unzureichend zu halten und zu vermuthen, daß ganz andere als die von Faraday bezeichneten physikalischen Umstände die Ursache der chemischen Verbindung sind, welche bei Anwesenheit des Platins Sauer- und Wasserstoff mit einander eingehen.

Diese Gründe sind folgender Art:

Es ist wohl keinem Zweifel unterworfen, daß die Umwandlung des Weingeistes und des Aethers in Aldehyd, Acetal und Essigsäure, welche höchst fein zertheiltes Platin bewerkstelliget, falls letzteres mit jenen Flüssigkeiten und Sauerstoffgas in Berührung gesetzt wird, von derselben Ursache herrührt, welche die chemische Vereinigung des freien Wasserstoffes mit freiem Sauerstoff veranlaßt. Ein Theil des in dem Weingeist und Aether enthaltenen Wasserstoffes wird durch das Platin bestimmt, mit dem anwesenden freien Sauerstoff zu Wasser sich zu verbinden. Könnte der Platinmohr nur ein Gemenge von Weingeist- oder Aetherdampf und Sauerstoffgas, nicht aber auch flüssigen Weingeist und Sauerstoffgas zur chemischen Wechselwirkung bestimmen, so würde eine solche Thatsache mit der von Faraday gegebenen Erklärungsweise in gutem Einklange stehen. Allein

Platinmohr, wie dieß die schönen Versuche Döbereiners dargethan haben, vermag, wenn mit Weingeist befeuchtet und in eine Atmosphäre von Sauerstoffgas oder in die Luft gebracht, jene Flüssigkeit rasch in Essigsäure umzuwandeln. In einer Beziehung wäre nun freilich die flüssige Beschaffenheit des Weingeistes als ein die chemische Wechselwirkung begünstigender Umstand zu betrachten, denn es befindet sich in der genannten Substanz der Wasserstoff in einem sehr verdichteten Zustande. Da aber der Weingeist um den Platinmohr eine Hülle bildet: sollte man nicht vermuthen dürfen, daß unter diesen Umständen die verdichtende Wirkung des Metalles auf das Sauerstoffgas nicht mehr ausgeübt würde und eben daher auch keine chemische Reaction zwischen Weingeist und Sauerstoff statt finden könnte? Da nun aber eine solche Wechselwirkung nichts desto weniger in einem auffallenden Grade eintritt, so darf, wie mir scheint, aus dieser Thatsache geschlossen werden, daß der Weingeist oder vielmehr ein Theil des in dieser Materie gebundenen Wasserstoffes während ihrer Berührung mit Platin in einem solchen Zustande sich befindet, daß besagter Wasserstoff befähiget ist, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem in seiner unmittelbaren Nähe liegenden freien Sauerstoff sich chemisch zu verbinden, ohne daß hiebei das Verdichtungsvermögen des fraglichen Metalles irgend eine Rolle spielte. Denn kaum dürfte die Annahme gestattet seyn, daß das Platin den Sauerstoff gleich leicht zu verdichten vermöge, ob dasselbe mit dieser Gasart in unmittelbarer Berührung stehe, oder ob dasselbe durch eine Schichte flüssigen Weingeistes oder Aethers von dem Sauerstoff abgetrennt sei.

Man könnte vielleicht sagen, daß nur derjenige Sauer-

ſtoff, welcher durch Auflöſung in den Weingeiſt tritt, mit dem Waſſerſtoff des letztern ſich vereinige, indem das Platin ihn (den gelösten Sauerſtoff) noch ſtärker verdichte, als er es in ſeinem gelösten Zuſtande iſt, und daß er eben durch dieſe Verdichtung befähigt werde, auf den Waſſerſtoff des Weingeiſtes chemiſch einzuwirken. Gegen eine derartige Annahme ſcheint mir aber die Thatſache zu ſtreiten, daß der das Platin umhüllende flüſſige Weingeiſt verhältnißmäßig ſchnell in Eſſigſäure umgewandelt wird. Je auf einmal kann nur eine ſehr geringe Menge Sauerſtoffes in der erwähnten Flüſſigkeit ſich auflöſen, und daher wäre es auch unmöglich, daß der Weingeiſt raſch in Eſſigſäure umgebildet würde, wenn nur der gelöste Sauerſtoff auf den Weingeiſt wirkte.

Die intereſſanten Unterſuchungen, welche Kuhlmann aus Lille vor einiger Zeit über die chemiſche Wirkſamkeit des Platins anſtellte, haben gleichfalls Ergebniſſe geliefert von einer ſolchen Art, daß dieſelben kaum nach der Faraday'ſchen Anſicht erklärt werden können, indem bei einigen Verſuchen des genannten Chemikers durch das erwähnte Metall chemiſche Umwandlungen bewerkſtelliget wurden, ohne daß die dabei in Anwendung gebrachten Subſtanzen im gasförmigen Zuſtande ſich befanden.

Es iſt jedoch vorzugsweiſe eine von mir ſelbſt gemachte Erfahrung, welche mich beſtimmt, die Faraday'ſche Erklärungsweiſe als ungenügend zu betrachten, und das merkwürdige chemiſche Wirkungsvermögen in etwas Anderem zu ſuchen, als in deſſen Fähigkeit, Sauerſtoff- und Waſſerſtoffgas zu verdichten.

Läßt man durch ein aus Schwefelſäure, Weingeiſt und

Waſſer beſtehendes Gemiſch den Strom einer Säule gehen, und dient hiebei Platin als poſitive Electrode, ſo tritt je nach der Stärke des durch die erwähnte Flüſſigkeit gehenden Stromes entweder der ganze aus dem Waſſer geſchiedene Sauerſtoff oder nur eine gewiſſe Menge deſſelben mit einem Theile des in dem Weingeiſt enthaltenen Waſſerſtoffes zuſammen, und wird unter dieſen Verhältniſſen Acetal, Aldehyd und Eſſigſäure gebildet. Dieſe chemiſche Wirkung fällt bei ſonſt gleichbleibenden Umſtänden um ſo bedeutender aus, je ſtärker die mechaniſche Zertheilung des in Anwendung gebrachten Platins iſt.

Bedient man ſich des vorhin erwähnten Gemiſches, wird aber anſtatt des Platins Eiſen als poſitive Electrode gebraucht und mit dieſem Metalle die Säule geſchloſſen, ſo entwickelt ſich meinen frühern Verſuchen zu Folge unter ſo beſchaffenen Umſtänden der durch den Strom entbundene Sauerſtoff frei d. h. gasförmig am Eiſen und bleibt, ſo weit ich bis jetzt die Sache beobachtet habe, der Weingeiſt gänzlich unverändert, wie lange auch beſagte Entwickelung des Sauerſtoffgaſes in der fraglichen Flüſſigkeit andauern mag. Würde nun der Sauerſtoff durch bloße Verdichtung oder in Folge ſeines naſcirenden Zuſtandes befähigt werden, mit dem Waſſerſtoffe des Weingeiſtes eine chemiſche Verbindung einzugehen, ſo müßte derſelbe (der Sauerſtoff) unter den ſo eben erwähnten Umſtänden auch auf den Weingeiſt chemiſch einwirken, d. h. dieſer Flüſſigkeit Waſſerſtoff entziehen, und ſomit die Bildung von Aldehyd u. ſ. w. veranlaſſen; denn der Weingeiſt ſteht ja in unmittelbarer Berührung mit dem Sauerſtoff in dem Augenblick, wo jener aus dem Waſſer ſich entbindet, wo alſo derſelbe noch im verdichteten oder naſcirenden Zuſtande ſich

befindet. Trotz dieser Beschaffenheit des Sauerstoffes und trotz des ebenfalls verdichteten Zustandes des Wasserstoffes, enthalten im Weingeiste, wirken beide Elemente dennoch nicht auf einander ein und verharren in chemischer Unthätigkeit. Diese Thatsachen scheinen mir daher den Beweis zu liefern, daß die Verbindung des an der positiven Platin-Electrode ausgeschiedenen Sauerstoffes mit dem Wasserstoffe des Weingeistes bewerkstelliget werde, nicht sowohl in Folge einer durch das Platin bewirkten Sauerstoffverdichtung, als durch einen andern eigenthümlichen, von diesem Metalle auf den Sauerstoff und Weingeist ausgeübten Einfluß. Wenn nun aber in dem besprochenen Falle die chemische Verbindung des naseirenden Sauerstoffes mit dem Wasserstoff des Weingeistes durch das Platin bewirkt wird, unabhängig von einer verdichtenden Thätigkeit, ist es dann nicht höchst wahrscheinlich, daß auch die von dem besagten Metalle bewerkstelligte Vereinigung gasförmigen Sauerstoffes mit freiem Wasserstoffe auf eine ganz gleiche Weise statt finde, und die Ursache dieser chemischen Wirkung nicht in einer Gasverdichtung gesucht werden darf?

Es dürfte hier vielleicht der Ort seyn, noch einiger andern Umstände zu erwähnen, von denen ich glaube, daß sie der Ansicht nicht sonderlich günstig sind, nach welcher das Platin den Sauerstoff und Wasserstoff, durch deren Verdichtung zur chemischen Verbindung bestimmt. Die Chemie bietet eine Menge von Beispielen dar, welche zeigen, daß gewisse Gasgemenge durch keinen erreichbaren Grad von Verdichtung sich chemisch vereinigen lassen. Wie stark z. B. Sauerstoff und Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenoxidgas, Chlor- und Wasserstoffgas zusammengedrückt werden mögen,

so bringt man dieselben doch nie dahin, daß sie chemisch auf einander einwirken. Erhitzt man aber die gleichen Gemenge bis zur Rothgluth, so findet, wie wir wohl wissen, eine chemische Vereinigung derselben statt, obgleich sie unter diesen Umständen ausgedehnt, d. h. deren Theilchen weiter von einander entfernt werden, als dieselben es vor ihrer Erhitzung sind. Es ist uns nun freilich völlig unbekannt, auf welche Weise in den erwähnten Fällen die Wärme die chemische Anziehungskraft der Bestandtheile der Gasgemenge steigert, aber so viel wissen wir doch, daß die fragliche Verstärkung der Affinität nicht in Folge einer räumlichen Annäherung der Theile der Gasgemenge hewerkstelliget wird. Die Versuche von Labillardière haben gezeigt, daß das schwer entzündliche Phosphorwasserstoffgas mit Sauerstoff gemengt durch noch so starkes Zusammendrücken nicht entzündet werden kann, daß aber genannte Gasarten sofort chemisch auf einander wirken, wenn man dieselben sich ausdehnen läßt. In diesem Falle wird also, wie bei der Erwärmung, die chemische Anziehung des Phosphors und des Wasserstoffes zum Sauerstoff durch den Umstand verstärkt, daß man die Theilchen der erwähnten Gase von einander entfernt.

Ein einziger kräftiger Lichtstrahl, der auf ein Gemenge von Chlor- und Wasserstoffgas fällt, reicht schon hin, eine chemische Verbindung zwischen beiden Elementen zu verursachen. Man kann nun wohl nicht annehmen, daß in dem erwähnten Falle das Licht eine mechanische Wirkung auf das Gasgemenge ausübe, d. h. die Chlor- und Wasserstofftheilchen einander näher bringe, daß überhaupt während der kurzen Einwirkung des Lichtes in den genannten Gasen irgend eine merkliche Verdichtung oder Verdünnung oder

irgend eine Veränderung in der mechaniſchen Konſtitution derſelben ſtatt finde. Wenn nun aber die Erfahrung lehrt, daß ſelbſt durch die ſtärkſte Verdichtung ſolcher Gaſe, die mit einer großen Affinität zu einander begabt ſind, keine chemiſche Vereinigung zwiſchen denſelben bewerkſtelliget werden kann; wenn wir finden, daß manche gasförmige Körper ſich chemiſch verbinden, falls ſie entweder durch Erwärmung oder durch mechaniſche Mittel ausgedehnt werden; wenn es ferner Fälle giebt, wo eine chemiſche Verbindung von Gaſen ſtatt findet, ohne daß dieſe weder eine Verdünnung noch eine Verdichtung erleiden, darf aus ſolchen Thatſachen nicht der Schluß gezogen werden, daß die Aeußerungen der chemiſchen Thätigkeit der Körper, namentlich aber die der gasförmigen Materien, von mechaniſchen und räumlichen Verhältniſſen viel weniger abhängig ſind, als dieß gewöhnlich angenommen wird. Erhellt aus den erwähnten Thatſachen nicht auf das Deutlichſte, daß die chemiſchen Anziehungskräfte mancher Stoffe gerade durch die Umſtände verſtärkt werden, von welchen man, gemäß dem dermaligen Stande unſerer atomiſtiſchen Theorien, vermuthen ſollte, daß ſie entweder einen ſchwächenden oder gar keinen Einfluß auf die chemiſche Wirkſamkeit der Materien ausüben würden.

Wenn nun die Anweſenheit freier Wärme und freien Lichtes manche Körper zur chemiſchen Thätigkeit beſtimmt, ohne daß dieſelben durch die genannten Agentien ſolche mechaniſche Veränderungen erleiden, von welchen man annimmt, daß ſie die chemiſche Anziehung zwiſchen verſchiedenartigen Subſtanzen begünſtigen, ſo muß es Zuſtände geben, in welche die Stoffe verſetzt werden können, von deren Beſchaffenheit wir noch keine Vorſtellung haben, und welche

mit räumlichen Verhältnissen, z. B. also mit größern oder kleinern Abständen der heterogenen Elementarmolecüle nichts zu thun haben. Werden aber durch die Anwesenheit von Licht und Wärme derartige Zustände in manchen Materien hervorgerufen, warum sollte nicht auch die Gegenwart gewichtiger Stoffe in gewissen Elementen auf eine ähnliche Weise zu wirken im Stande seyn und die chemischen Anziehungskräfte derselben zu erhöhen vermögen? Meinem Dafürhalten nach liegt bereits eine merkliche Anzahl von Thatsachen vor, die eine solche Wirkungsweise außer Zweifel stellen und von denen ich einige hier anführen will.

Bekanntlich kann der Wasserstoff in seinem unverbundenen Zustande, bei gewöhnlicher Temperatur und bei Abwesenheit des Lichtes, mit Chlor sich nicht chemisch vereinigen. Befindet sich aber der Wasserstoff in chemischer Verbindung mit Phosphor, Schwefel, Selen, Arsen, Antimon, Tellur und Stickstoff, und läßt man in diese zusammengesetzten Gasarten, auch in der Dunkelheit und Kälte, Chlor treten, so vereinigt sich letzteres Gas sofort mit dem Wasserstoff unter Ausscheidung der mit diesem Körper verbunden gewesenen Elemente. Ein anderes Beispiel ähnlicher, aber noch auffallenderer Art liefert das Schwefelwasserstoffgas und die luftförmige schweflichte Säure, welche sich bekanntlich, wenn mit einander gemengt ebenfalls schon ohne Mitwirkung der Wärme und ohne Mithülfe des Lichtes sich in Wasser und Schwefel umsetzen, während freier Sauerstoff und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur durchaus nicht chemisch auf einander einwirken. Aehnliche Fälle ließen sich noch viele aufzählen, unterwerfen wir aber jetzt die angeführten Thatsachen einer nähern Erörterung.

Wenn Phosphor, Schwefel, Selen u. ſ. w. mit Waſſerſtoff chemiſch verbunden ſind, ſo findet zwiſchen jenen Elementen und dem letztgenannten Körper fortdauernd eine chemiſche Anziehung ſtatt; weßhalb man vermuthen ſollte, daß Chlor, wenn mit einer ſolchen Verbindung in Berührung geſetzt, vom gebundenen Waſſerſtoffe ſchwächer angezogen werden müßte, als dieß in dem Falle geſchieht, wo das freie Waſſerſtoffgas mit dem Chlor zuſammengebracht wird. Erfahrungsgemäß findet nun gerade das Gegentheil von dem ſtatt, was nach theoretiſchen Gründen eintreten ſollte; die Anweſenheit des Schwefels, Selens u. ſ. w. in dem Waſſerſtoffe, weit entfernt die Affinität des letztern zum Chlor zu ſchwächen, ſteigert dieſelbe bis zu dem Grade, daß beide Elemente augenblicklich ſich chemiſch verbinden, d. h. in denjenigen Zuſtand verſetzt werden, in welchen ſie die Erhitzung bringt.

Da das Chlor, falls es nicht im Ueberſchuſſe zu den genannten Waſſerſtoffverbindungen gebracht wird, mit dem Schwefel, Selen u. ſ. w. keine chemiſche Verbindung eingeht, ſondern dieſe Elemente abſcheidet, ſo läßt ſich zum Behufe der Erklärung der fraglichen chemiſchen Reaction auch nicht ſagen, daß letztere eingeleitet werde in Folge einer Vereinigung des Chlores mit dem Schwefel, Selen u. ſ. w. im erſten Augenblicke ſeines Zuſammentreffens mit den fraglichen Waſſerſtoffverbindungen. Eben ſo wenig wird die in Rede ſtehende chemiſche Wirkung aus den Dichtigkeitsverhältniſſen dieſer Verbindungen erklärlich; denn in einigen der erwähnten zuſammengeſetzten Gasarten iſt der darin vorhandene Waſſerſtoff durchaus nicht verdichtet. Hydrothionſäure z. B. enthält ein ihr gleiches Volumen Waſſerſtoffgaſes. Im Ammoniak- und Phosphorwaſſerſtoffgas iſt dieſes Element allerdings etwas

dichter, als es im freien Zustande ist, allein dieser Umstand kann an und für sich keinen Einfluß ausüben, da selbst viel dichterer aber unverbundener Wasserstoff nicht auf das Chlor wirkt, eben so wenig als dieß stark verdünnter thut.

Die Zersetzung, welche die schweflichte Säure und das Schwefelwasserstoffgas bei ihrer Berührung erleiden, ist ein Beispiel, das zeigt, daß die Anwesenheit des Schwefels in diesen Verbindungen sowohl die Affinität des Sauerstoffes zum Wasserstoff, als auch die Verwandtschaft des Wasserstoffes zum Sauerstoffe steigert. Wird trockener freier Sauerstoff mit trockenem Schwefelwasserstoffgas vermengt, so wirken meines Wissens bei gewöhnlicher Temperatur diese Gasarten nicht auf einander ein, es bildet sich keine Spur von Wasser, scheidet sich kein Schwefel aus. Eben so wenig erfolgt eine chemische Wechselwirkung zwischen freiem Wasserstoff und schwefelichter Säure. Daß aber doch die Affinität des an den Schwefel gebundenen Wasserstoffes zum freien Sauerstoff größer ist, als die Affinität des isolirten Wasserstoffes zu jenem Elemente und daß die Verwandtschaft des mit dem Schwefel vereinigten Sauerstoffes zum freien Wasserstoffe diejenige übertrifft, welche der ungebundene Sauerstoff zum Wasserstoff besitzt, erhellt aus Thatsachen, die später erwähnt werden sollen. Jede einzelne dieser Anwesenheitswirkungen des Schwefels reicht nicht hin, die chemische Vereinigung zwischen gebundenem Wasserstoff und freiem Sauerstoffe oder zwischen gebundenem Sauerstoff und freiem Wasserstoffe zu bewerkstelligen, wohl aber wird diese Vereinigung bewirkt, wenn der Einfluß des Schwefels gleichzeitig sowohl auf den Wasserstoff als auf den Sauerstoff ausgeübt wird.

Es ist offenbar, daß in dem Falle, welcher uns eben

beschäftiget, nicht Dasjenige ins Spiel kommt, was man in der Chemie doppelte Wahlverwandtschaft zu nennen pflegt, indem die sich zersetzenden Verbindungen, der Schwefelwasserstoff und die schweflichte Säure den Schwefel zum gemeinschaftlichen Bestandtheil haben. Die fragliche Zerlegung kann daher nur den chemischen Anziehungskräften zugeschrieben werden, welche im Wasserstoffe der einen und in dem Sauerstoffe der andern Verbindung ihren Sitz haben.

So wenig als in den vorhin betrachteten Fällen, können auch in dem jetzt besprochenen die Dichtigkeitsverhältnisse des in dem Schwefelwasserstoff und der schweflichten Säure enthaltenen Wasserstoffes und Sauerstoffes irgendwie einen Einfluß auf die Wirksamkeit der letztgenannten Elemente ausüben, da weder der Wasserstoff im Schwefelwasserstoff, noch der Sauerstoff in der schweflichten Säure eine Verdichtung oder Verdünnung erleiden. Wenn es daher irgend ein Beispiel in der Chemie giebt, das zeigt, daß durch die bloße Anwesenheit eines Stoffes die chemische Wirksamkeit eines andern Körpers wesentlich erhöht werden kann, so ist es dasjenige, welches uns der Schwefelwasserstoff und die schweflichte Säure liefert.

Bekanntlich wird Selen- und Schwefelwasserstoffgas, wenn mit Luft- oder Sauerstoff haltigem Wasser zusammengebracht, ziemlich rasch zersetzt, indem sich unter diesen Umständen Wasser bildet und Schwefel oder Selen ausscheidet. Einige andere gasförmige Wasserstoffverbindungen verhalten sich unter ähnlichen Umständen auf eine gleiche Weise. So z. B. wird nach meinen Beobachtungen Arsen- und Antimonwasserstoffgas durch sauerstoffhaltiges Wasser unter Ausscheidung des Arsens und des Antimons ziemlich

ſchnell zerlegt. Setzt man dagegen freien Waſſerſtoff mit ſauerſtoffhaltigem Waſſer in Berührung, ſo wirken beide Elemente gar nicht, oder wenigſtens nicht in einem wahrnehmbaren Grade auf einander ein; es verharren dieſelben in ihrem iſolirten Zuſtande. Dieſes verſchiedenartige Verhalten des freien und gebundenen Waſſerſtoffes gegen freien Sauerſtoff, der in Waſſer gelöst iſt, liefert ein weiteres Beiſpiel von der Steigerung der Verwandtſchaft eines Elementes zu einem andern durch die bloße Gegenwart eines dritten Körpers.

Da nun durch die Anweſenheit des Schwefels, Selens und mancher andern Elemente in Waſſerſtoff die chemiſche Anziehungskraft dieſes Körpers gegen Chlor, Brom, Jod und Sauerſtoff verſtärkt wird, und wir in der ſchwefligten Säure ein Beiſpiel haben, welches darthut, daß die Gegenwart des Schwefels auch die Verwandtſchaft des Sauerſtoffes zum Waſſerſtoffe erhöht, ohne daß die fraglichen Affinitätsſteigerungen von veränderten Dichtigkeitsverhältniſſen oder andern mechaniſchen Veränderungen in der Conſtitution dieſer luftförmigen Materien abgeleitet werden könnten, ſo dürfen wir wohl vermuthen, daß auch noch in manchen andern Fällen das chemiſche Verhalten eines Körpers gegen einen andern dadurch abgeändert werde, daß mit jenem Körper ein dritter chemiſch verbunden ſei.

Es giebt eine Anzahl von Hyperoxiden, Säuren und Salzen, welche einen Theil ihres Sauerſtoffes äußerſt bereitwillig an gewiſſe Materien abgeben und in denen das genannte Element, wenn man ſo ſagen darf, in einem geſpannten Zuſtande ſich befindet. Die trockene Chromſäure liefert hievon das auffallendſte Beiſpiel. Wird mit derſelben

eine organiſche Subſtanz, z. B. Holz, Papier, Weingeiſt, Aether u. ſ. w. zuſammengebracht, ſo entzünden ſich dieſe ſchon bei gewöhnlicher Temperatur und wirft ſich die Hälfte des in der Säure enthaltenen Sauerſtoffes auf die oxidirbaren Elemente der erwähnten Materien. Soll auf die Letztern freier Sauerſtoff einwirken, ſo müſſen ſie erſt bedeutend erhitzt werden. Was nun die chemiſchen Veränderungen betrifft, welche Weingeiſt und Aether beim Zuſammenbringen mit Chromſäure erleiden, ſo zeigt ſich noch der bemerkenswerthe Umſtand, daß dieſelben von ganz gleicher Art ſind, wie diejenigen, welche das Platin veranlaßt, falls man dieſes Metall in Berührung mit Sauerſtoff und Weingeiſt oder Aether bringt.

Eine ſchwache Reibung reicht ſchon hin, damit Schwefel und Phosphor dem chlorſauren Kali ſeinen Sauerſtoff entziehe; Salpeterſäure giebt an die meiſten Metalle ſchon bei gewöhnlicher Temperatur einen Theil ihres Sauerſtoffgehaltes ab, ſelbſt in Fällen, wo die ſogenannte prädisponirende Verwandtſchaft der Säure zum Metalloxid keine Rolle ſpielen kann, wie z. B. in demjenigen, wo Zinn mit Salpeterſäure in Berührung zu ſtehen kommt. Soll nun in dem angeführten, wie in andern ähnlichen Beiſpielen, die von dem gebundenen Sauerſtoff gegen die Metalle geäußerte chemiſche Anziehung dem verdichteten Zuſtande zugeſchrieben werden, in welchem ſich das genannte Element befindet? Aus Gründen der Analogie bin ich geneigt zu glauben, daß die fragliche Thatſache eine andere als die bezeichnete Urſache habe, und daß es Berührungseinflüſſe ſeien, welche die chemiſche Affinität des gebundenen Sauerſtoffes in vielen Fällen verſtärken. Denn wenn wir in den weiter oben erwähnten

Beispielen gesehen haben, daß die Dichtigkeitsverhältnisse, welche z. B. der Wasserstoff und Sauerstoff in manchen ihrer Verbindungen zeigen, nicht die Ursache ihrer leichtern Verbindbarkeit mit andern Materien seyn können; wenn die Erfahrung lehrt, daß sehr häufig bei gasförmigen Körpern der Grad ihrer Dichtigkeit einen sehr geringen oder gar keinen Einfluß ausübt auf ihre chemische Wirkungsweise; wenn es zahlreiche Fälle giebt, in welchen kein Zweifel darüber obwaltet, daß die chemische Verbindung eines Stoffes mit einem andern ganz allein bedingt wird durch die Anwesenheit eines Körpers, der an der stattfindenden chemischen Veränderung selbst keinen materiellen Theil nimmt, so darf die Vermuthung, daß das eigenthümliche Verhalten, welches der Sauerstoff der Chromsäure, der Salpetersäure u. s. w. zeigt, von einer gleichen Ursache herrühre, eine Berührungswirkung oder eine Action de présence sei, wohl nicht eine allzukühne und gewagte genannt werden.

Ist aber einmal die Thatsache außer Zweifel gestellt, daß in einer Anzahl von Fällen die chemische Wirkungsweise des Sauerstoffes und des Wasserstoffes gegen gewisse Stoffe dadurch allein bedingt wird, daß mit diesen Elementen andere Substanzen in Berührung stehen, so darf man erwarten, daß unter gegebenen Umständen auch die Affinitätsverhältnisse aller übrigen Elemente durch die bloße Anwesenheit gewisser Materien verändert werden. Vielleicht gehören die wohlbekannten Thatsachen hieher, daß sich Schwefeleisen so leicht in schwefelsaures Eisenoxidul verwandelt; daß Chrom und Mangan, wenn mit Kali in Berührung, an der Luft sich zu Säuren oxidiren; daß der Phosphor bei Anwesenheit von Kali, Natron, Kalk u. s. w. das Wasser zersetzt.

Wie dem auch seyn mag, so bieten die früher besprochenen Thatsachen ein so eigenthümliches Interesse dar, daß dieselben nach meinem Dafürhalten alle Beachtung der Chemiker verdienen und diese auffordern müssen, das ganze Gebiet der chemischen Erscheinungen von dem Gesichtspunkte der Berührungseinflüsse aus einer genauen Durchsicht und Betrachtung zu unterwerfen; denn es dürften aus einer derartigen Ueberschau für die theoretische Chemie Grundsätze sich ergeben und Gesetze sich ableiten lassen, welche die jetzt geltenden theoretischen Ansichten wesentlich veränderten. Aus einer solchen Würdigung der bekannten Thatsachen dürfte aber namentlich die electro-chemische Theorie, so wie dieselbe von Davy und Berzelius aufgestellt worden ist, eine durchgreifende Umgestaltung erleiden. Schon jetzt sind manche Erscheinungen bekannt, welche mit der fraglichen Hypothese in sehr übelm Einklange stehen und welche daher den stärksten Zweifel an der Richtigkeit dieser Theorie erregen müssen. Es scheinen mir aber die Berührungsphänomene, welche den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bilden, ganz besonders den Ansichten der vorhingenannten Naturforscher ungünstig zu seyn. Liegt der Grund der chemischen Verbindbarkeit zweier Stoffe in dem electrisch-polaren Zustand, welchen dieselben bei ihrer gegenseitigen Berührung annehmen, und wird die Größe der chemischen Affinität dieser Körper durch die Stärke der bei ihrem Contacte sich entwickelnden electrischen Gegensätze bestimmt; besteht ferner der Act der chemischen Verbindung der Elemente in der Ausgleichung ihrer polaren Zustände, so darf man fragen, wie es denn komme, daß die positive Polarität des an ein negatives Element, z. B. an Schwefel gebundenen Wasserstoffes

bei deſſen Berührung mit Chlor ſtärker ausfällt, als dieß geſchieht, wenn mit dem letzteren Elemente freier Waſſerſtoff zuſammengebracht wird. Da die poſitive Electricität des gebundenen Waſſerſtoffes, gemäß der electro-chemiſchen Theorie, durch die negative Electricität des Schwefels beſchäftiget iſt, ſollte nach dieſer Theorie der gebundene Waſſerſtoff durch das Chlor nicht ſchwächer poſitiv werden, als dieß geſchieht, wenn letzteres Element mit freiem Waſſerſtoff in Berührung tritt; ſollte mit andern Worten der an den Schwefel gebundene Waſſerſtoff nicht ſchwieriger mit dem Chlore verbindbar ſeyn, als es freier Waſſerſtoff iſt.

Erklären doch, wenn ich mich nicht täuſche, die Electro-Chemiker die Thatſache, daß im Allgemeinen die Affinitäten der Körper mit dem Grade ihrer Zuſammenſetzung geſchwächt werden, durch die Annahme, daß die Erregung der eigenthümlichen electriſchen Polarität eines Stoffes um ſo ſchwächer werde, je zuſammengeſetzter die Verbindung ſei, in welcher ſich derſelbe befinde, das heißt, je mehr die eigenthümliche Polarität dieſes Stoffes durch die entgegengeſetzte Polarität der andern mit ihm verbundenen Körper beſchäftiget oder ausgeglichen ſei.

Wenn z. B. der Phosphor nicht im Stande iſt, mit dem Chlor der Salzſäure ſich zu verbinden, ſo erklärt wohl die electro-chemiſche Theorie dieſe Thatſache dadurch, daß ſie ſagt: es falle die negative Polarität, welche ſich im Chlore bei ſeiner Berührung mit Waſſerſtoff entwickele, ſtärker aus, als die negative Polarität, die im Chlor bei ſeiner Berührung mit Phosphor hervorgerufen werde. Wenn nun dem wirklich ſo wäre, wie kommt es denn, daß Chlor- und Waſſerſtoff bei ihrer Berührung in der Dunkelheit nicht ſo ſtark

ſich polariſiren, um ſich miteinander chemiſch verbinden zu können, während doch Chlor und Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur ſo leicht eine chemiſche Verbindung eingehen. Soll etwa an der fraglichen Nichtvereinigung der gasförmige Zuſtand des Waſſerſtoffes die Schuld tragen? Wir können nicht annehmen, daß dieſe Luftförmigkeit einen ſolchen Einfluß ausübt; denn wie oben erwähnt worden, vereinigt ſich ja der gasförmige Waſſerſtoff mit dem Chlor, falls jenes Element an Schwefel, Selen, Phosphor und andere Körper gebunden iſt. Und hiebei zeigt ſich noch der ſehr beachtungswerthe Umſtand, daß das Chlor die mit dem Waſſerſtoff verbundenen Elemente unberührt läßt, wenn dasſelbe den Waſſerſtoffverbindungen nicht im Ueberſchuß beigeſetzt wird, während doch, wie ſo eben bemerkt worden, das Chlor mit dem Phosphor, Schwefel u. ſ. w. bei gewöhnlicher Temperatur ſchon ſich vereiniget, und unter den gleichen Umſtänden jener Stoff gegen den freien Waſſerſtoff völlig gleichgültig bleibt. Erfahrungsgemäß iſt jedenfalls, daß die chemiſche Wirkungsweiſe der Elemente, welche ſich im gebundenen Zuſtande befinden, in vielen Fällen eine ganz andere iſt, als diejenige, welche die gleichen Körper in ihrem freien Zuſtande zeigen, und daß die beſagte Wirkungsweiſe häufig ſo erſcheint, daß dieſelbe weder aus den gewöhnlichen Verwandtſchaftsverhältniſſen und Cohärenzeinflüſſen noch auch nach den Grundſätzen der electro-chemiſchen Theorie erklärt werden kann.

Dieſer Umſtand allein reicht ſchon hin, um die Chemiker zu veranlaſſen, die chemiſchen Wechſelwirkungen, welche zwiſchen einem einfachen und zuſammengeſetzten Körper, zwiſchen einer zuſammengeſetzten und zuſammengeſetzten Materie ſtattfinden, aufs Neue zum Gegenſtande ihrer theoretiſchen Un-

terſuchungen zu machen. Manche chemiſche Erſcheinung, welche man bisher als das Ergebniß der einfachen, doppelten oder prädisponirenden Wahlverwandtſchaft betrachtete, dürfte ſich bei genauerer Unterſuchung als Contactswirkung herausſtellen und in die gleiche Kategorie auch die Thatſache geſetzt werden, gemäß welcher Elemente in dem Augenblicke ihrer Abtrennung von einer andern Materie ſo geneigt ſind, mit einem neuen ihnen unter dieſen Umſtänden dargebotenen Körper eine chemiſche Verbindung einzugehen. Vor allen aber dürften, wie ſchon bemerkt, diejenigen chemiſchen Phänomene, welche man bisher einer ſogenannten prädisponirenden Verwandtſchaft zuſchrieb, künftighin als reine Berührungswirkungen angeſehen werden; denn mit Recht hat man ſchon längſt gegen die Annahme der fraglichen Affinität die Einwendung gemacht, daß ein Körper keine Anziehungswirkung zu äußern vermöge gegen eine Materie, die noch gar nicht exiſtire.

Wenn z. B. die Anweſenheit des Kali das Mangan oder das Chrom beſtimmt, bei der Erhitzung ſo viel Sauerſtoff aus der Luft aufzunehmen, um mit jenem Elemente Mangan- oder Chromſäure zu bilden, wie kann man ſich vorſtellen, daß die genannte Baſis dadurch dieſe Oxidation bewerkſtellige, daß ſie eine Anziehung gegen die noch gar nicht vorhandenen Säuren ausübe? Eine ſolche Fähigkeit im Kali vorausſetzen, heißt im Grunde nichts anderes, als annehmen, daß ein Etwas auf ein Nichts zu wirken vermöge. Ganz anders ſcheint es ſich zu verhalten mit der Behauptung, daß die Berührung des Kali mit den vorhin erwähnten Metallen das Anziehungsbeſtreben derſelben gegen den Sauerſtoff erhöhe.

Allerdings wird durch eine solche Annahme nichts erklärt und die fragliche Wirkungsweise des Kali nicht im Mindesten begreiflich gemacht; allein dieselbe hat vor der bisherigen Ansicht den Vorzug, daß sie ein einfacher Ausdruck des Thatbestandes ist, und nichts Unerwiesenes, noch weniger aber etwas Ungereimtes enthält.

Sollte nun eine genauere Würdigung der bekannten chemischen Erscheinungen zu der Einsicht führen, daß ein großer Theil derselben ihren Ursprung nähme in Berührungsthätigkeiten, so müßte meines Bedünkens ein derartiges Ergebniß als ein nicht ganz geringer Gewinn für die Wissenschaft betrachtet werden, wenn uns auch die Natur solcher Contactsthätigkeiten noch gänzlich verborgen bliebe.

Die Zahl der chemischen Veränderungen, welche in Mischungen oder Gemengen von Elementarstoffen statt finden, und von welchen man annimmt, daß sie durch die bloße Gegenwart eines dritten Körpers veranlaßt werden, ist bis jetzt verhältnißmäßig noch so klein, daß die Chemiker dieselben als Ausnahme von der Regel, als ungewöhnliche Erscheinungen betrachten. Würde es sich aber nachweisen lassen, daß auf dem Gebiete der Chemie die Berührungsphänomene sehr allgemeiner Art wären und sie auch da statt fänden, wo man bisher bloß das Spiel gewöhnlicher chemischer Anziehungskräfte oder electrischer Thätigkeit zu sehen glaubte, so bedarf es keiner großen Gedankenanstrengung, um die Wichtigkeit zu begreifen, welche eine derartige Erweiterung unserer Kenntnisse für die ganze Theorie der chemischen Erscheinungen haben müßte. Es könnte nicht fehlen, daß der Gewinn einer solchen Einsicht zur Entdeckung einer Reihe neuer, unerwarteter und höchst wichtiger Thatsachen

führen und namentlich auch einen starken Einfluß auf den Gang der Untersuchungen auf dem chemischen Gebiete ausüben würde.

Von der Allgemeinheit des neuen Grundsatzes geleitet, könnten die Chemiker nicht umhin, in vielen Fällen die bisherige Art und Weise, in welcher sie ihre Versuche anstellten, wesentlich abzuändern, sie würden sich, so zu sagen, gezwungen sehen, Stoffe mit einander in Wechselwirkung zu setzen, von welchen man bisher geglaubt hat und glauben mußte, daß sie sich in chemischer Beziehung vollkommen gleichgültig und unthätig zu einander verhalten.

Wenn nun natürlich auch nicht entfernt daran gedacht werden kann, jetzt schon über die Ursache der Contactswirkungen selbst nur allgemeine Vermuthungen auszusprechen, so will ich es dennoch wagen, einige Andeutungen und Muthmaßungen hier zu äußern, welche sich auf den fraglichen Gegenstand beziehen. Versteht sich aber von selbst, daß ich dieselben für nichts anders angesehen wissen will, als für das, was sie in der That sind, nämlich für einen Versuch, die besprochenen Berührungserscheinungen mit bekannten Phänomenen in Beziehung zu bringen.

Es ist in der Chemie eine der bekanntesten Thatsachen, daß die zusammengesetzten Körper Eigenschaften besitzen, welche in ihren Bestandtheilen durchaus nicht zu entdecken sind, und deren Auftreten Niemand zum Voraus erwarten könnte. Obgleich wir nun nicht im Mindesten wissen, worin diese höchst merkwürdigen Eigenschaftsveränderungen ihren Grund haben, und obgleich dieselben für uns chemische Dii ex machina sind, so scheinen sie doch in sehr üblem Einklange zu stehen mit der Vorstellung, gemäß welcher die

kleinsten Theilchen der Bestandtheile einer chemischen Verbindung so zu sagen todt neben einander liegen und fortfahren, das zu seyn, was sie vor ihrer chemischen Vereinigung gewesen sind, d. h. alle die Eigenschaften beibehalten, welche sie in ihrem isolirten Zustande besitzen. Ein aus Stickstoff und Wasserstoffgas bestehendes Gemeng wirkt weder auf den Geruch noch auf den Geschmack, während diese Elemente in ihrer chemischen Verbindung diese Sinne außerordentlich stark erregen. Wie sollte dieß möglich seyn, wenn das Ammoniak nichts Anderes wäre, als ein Haufen einzelner Stick- und Wasserstoffatome, wenn auch noch so symetrisch, und noch so nahe neben einander gelagert. Und wenn Ammoniak und salzsaures Gas einen völlig geruchlosen Körper bilden, wie verträgt sich diese Thatsache mit der Annahme, daß in dem Salmiak noch Salzsäure und Ammoniak, oder meinetwegen Chlor und Ammonium als solche vorhanden seien?

Die so auffallenden Qualitätsveränderungen, welche die Stoffe bei ihrer chemischen Vereinigung unter einander erleiden, scheinen vielmehr der Vermuthung Raum zu geben, daß jedes einzelne Theilchen eines chemischen Elementes ein System ununterbrochen thätiger Moleeularkräfte sei, das in einem gewissen Gleichgewichtszustande sich befindet und darin verharrt, insofern dasselbe nicht mit gewissen andern Elementartheilchen oder Kräftensystemen zusammengebracht und in Wechselwirkung gesetzt wird. Tritt dieser Fall ein, d. h. kommen verschiedenartige Elementartheilchen mit einander in Berührung zu stehen, so müssen in denselben nach der vorhin geäußerten Ansicht wesentliche Veränderungen der Thätigkeit ihrer respectiven Kräfte statt finden, müssen neue

Kräftesysteme gebildet werden, müssen in diesen andere Gleichgewichtszustände eintreten, d. h. Substanzen sich bilden, mit Eigenschaften versehen, die in ihren Bestandtheilen gar nicht vorhanden sind.

Betrachtet man nun jedes Theilchen eines Körpers als den Sitz ununterbrochen wirkender Kräfte, nimmt man ferner an, daß ein solches Theilchen in einem eigenthümlichen Bewegungszustande sich befinde, welcher durch die Natur des Körpers bestimmt wird, und setzt man endlich noch voraus: es vermöge der Bewegungszustand der Theilchen eines Stoffes auf den Bewegungszustand der Theilchen eines andern Körpers einen Einfluß auszuüben, so läßt sich wenigstens die Möglichkeit denken, daß durch die bloße Anwesenheit eines Stoffes in zwei anderartigen Materien das chemische Verhalten der Letztern so verändert werden kann, damit sie die Fähigkeit erhalten, sich chemisch mit einander zu vereinigen, während sie dieß zu thun nicht im Stande wären, würden sie mit jenem Stoffe außer Berührung bleiben. Das Vermögen des Platins z. B., durch seine einfache Anwesenheit in Knallgas den Sauerstoff und Wasserstoff desselben zu Wasser zu verbinden, könnte möglicher Weise auf einer derartigen Einwirkung des genannten Metalles auf das erwähnte Gasgemenge beruhen.

Die so interessanten Beobachtungen und Versuche, welche Moser in neuester Zeit über die Wirkungsweise einander nahe gestellter Körper gemacht hat, dürften vielleicht in der Folge auch dazu führen, über die chemischen Berührungswirkungen mancher Körper uns wichtige Aufschlüsse zu gewähren, insofern nämlich die Erfahrungen des Königsberger Physikers der Vermuthung Raum zu geben scheinen,

daß von allen Körpern etwas ausſtrömt, das mit den dunkeln Lichtſtrahlen Aehnlichkeit hat, daß mit andern Worten jede Materie in einer gewiſſen Radiation begriffen iſt. Dieſes nach der Art des Lichtes von jedem Körper ausſtrömende Prinzip ſcheint nun das Vermögen zu beſitzen, die von ihm getroffenen Oberflächen anderer Materien in ihrer phyſikaliſchen Beſchaffenheit weſentlich zu verändern, ſo z. B., daß auf den modificirten Oberflächen Dämpfe in anderer Weiſe ſich nieder ſchlagen, als dieß auf unveränderten Flächen geſchieht. Wenn aber das von den Körpern ausſtrömende lichtartige Weſen Veränderungen in der phyſikaliſchen Beſchaffenheit anderer Stoffe zu bewerkſtelligen vermag, ſo will es mich bedünken, daß die Vermuthung nicht ſo ſehr gewagt ſei, das gleiche Agens könne in gegebenen Fällen auch einen Einfluß auf das chemiſche Verhalten mancher Stoffe ausüben, falls dieſelben der Einwirkung jenes lichtartigen Weſens ausgeſetzt werden. Berückſichtigen wir nun noch die Erfahrungen, welche in älterer und neueſter Zeit über die chemiſche Wirkſamkeit des Lichtes gemacht worden ſind, und erinnern wir uns namentlich der Thatſache, gemäß welcher verſchiedene Strahlenarten auch eine verſchiedenartige chemiſche Wirkſamkeit zeigen, die einen Strahlen z. B. eine beſtimmte chemiſche Wirkung in keinem merklichen Grade, andere Strahlen dagegen in einem ſehr ausgezeichneten hervorbringen, ſo gewinnt die vorhin geäußerte Vermuthung noch mehr an Wahrſcheinlichkeit.

Wie alſo z. B. in dem Sonnenlichte leuchtende Strahlen vorhanden ſind, welche Chlor- und Waſſerſtoffgas zur chemiſchen Vereinigung beſtimmen, ſo könnte z. B. das Platin dunkle Strahlen erzeugen, welche in ähnlicher Weiſe

auf Sauer- und Wasserstoffgas einwirkten; und so wäre es auch möglich, daß der Schwefel, das Selen, der Phosphor, das Arsen, das Antimon in Wasserstoff anwesend, diesen durch eine gleiche Thätigkeit geeignet machten, mit Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zu vereinigen, oder auch mit Sauerstoff und andern Elementen leichter sich zu verbinden, als dieß der Fall seyn würde, befände sich der Wasserstoff in unverbundenem Zustande.

Daß jene Körper eine solche Wirkung nicht bei mechanischer Berührung mit Chlor und Wasserstoffgas veranlassen, könnte seinen Grund wohl darin haben, daß dieselben von den letztgenannten Elementen noch zu weit entfernt wären. Befinden sich aber Schwefel, Selen u. s. w. in chemischer Berührung mit Wasserstoff, so müssen die Theilchen jener Stoffe den Theilchen des Wasserstoffes unendlich näher und somit auch die Wirkung der Radiation des Schwefels, Selens u. s. w. auf den Wasserstoff und das Chlor unter diesen Umständen stärker seyn; wenn es anders richtig ist, daß der Schwefel, das Selen u. s. w. in Schwefel- und Selenwasserstoffgas noch als solche vorhanden sind.

Es dürften vielleicht manchem Chemiker die in der vorliegenden Arbeit ausgesprochenen Vermuthungen als äußerst gewagt, ja wohl gar als ziemlich müssig erscheinen; wenn ich nun aber auch weit davon entfernt bin, dieselben für etwas anderes, als für rein hypothetische Ansichten betrachtet wissen zu wollen, und ich bereitwilligst zugebe, daß die besprochenen Erscheinungen ihre Erklärung in Etwas finden können, von dem wir noch gar keine Ahnung haben, so bin ich nichts desto weniger der Meinung, daß die Aufstellung von Vermuthungen, ähnlich den Meinigen, doch nicht ohne allen Nutzen seyn dürften.

Nach meiner Ueberzeugung, und dieſelbe wird wohl auch von mehr als einem Naturforſcher getheilt, iſt jetzt die Chemie in ein Stadium ihrer Entwickelung eingetreten, in welchem die bisherigen Theorien durchaus nicht mehr zur Erklärung aller vorliegenden Thatſachen hinreichen, namentlich aber die Grundſätze der electro-chemiſchen Theorie dieſem wiſſenſchaftlichen Bedürfniß nicht mehr genügen. Es ſcheint mir ferner in der Natur der Chemie ſelbſt zu liegen, daß ſie es nicht vermag, ſo zu ſagen auf ihrem eigenen Boden die Mittel zu finden, welche nothwendig ſind, um die Erſcheinungen ihres Gebietes zu einem wiſſenſchaftlichen Ganzen unter einander zu verknüpfen und ihren Zuſammenhang zu begreifen. Der theoretiſchen Chemie muß Hülfe von anderwärts kommen, und ich bin geneigt zu glauben, daß die Phyſik die Fackel werden wird, dazu beſtimmt, das dicke Dunkel zu erhellen, welches jetzt noch über dem Chaos der chemiſchen Erſcheinungswelt liegt.

Der Verſuch, den Davy und Berzelius gemacht haben, die chemiſchen Erſcheinungen von einer allgemeinen phyſikaliſchen Urſache abzuleiten und dieſelben als das Ergebniß electriſcher Thätigkeiten darzuſtellen, und die günſtige Aufnahme, welche derſelbe in der ganzen chemiſchen Welt gefunden hat, dieſe beiden Umſtände ſcheinen mir ein ſprechender Beweis für die Richtigkeit der vorhin aufgeſtellten Behauptung zu ſeyn und darzuthun, daß die Anſicht eine ziemlich allgemeine iſt: es müſſe die Chemie ſich in der Phyſik um einen Erklärungsgrundſatz umſehen, und könne als ſolcher die frühere Annahme einer der Materie innewohnenden eigenthümlichen Ziehkraft, die ſogenannte Affinität, nicht länger betrachtet werden.

Wie einleuchtend nun auch zu seiner Zeit die electrochemische Theorie erscheinen und wie geeignet sie auch seyn mochte, die ganze Summe der bekannten Erscheinungen unter einen allgemeinen Gesichtspunkt zu stellen und begreiflich zu machen, so erfüllt dieselbe, wie bereits schon bemerkt worden ist, heutigen Tages die Forderungen der Wissenschaft nicht mehr, da gewisse Thatsachen durch die besagte Theorie nicht nur nicht erklärt werden können, sondern sogar mit ihr in offenem Widerspruche zu stehen scheinen.

Bei einem solchen Zustande der Dinge dürfte nun die Chemie weniger durch Anhäufung des faetischen Materiales, das ohnehin schon einen wahrhaft abschreckenden und die Uebersicht so sehr erschwerenden Umfang genommen hat, als durch eine genaue Würdigung, vorurtheilsfreie Beurtheilung und möglichst umsichtige Vergleichung der vorliegenden Thatsachen gefördert werden; namentlich aber auch durch das Hervorheben der Lückenhaftigkeit und Unzulässigkeit der jetzt noch herrschenden Theorien und durch das Nachweisen der Allgemeinheit solcher Erscheinungen, welche bisher das Aussehen hatten, als stünden sie auf dem Gebiete der Chemie vereinzelt da und machten von der allgemeinen Regel eine Ausnahme.

Von diesen Ansichten ausgehend, habe ich es nicht für ganz überflüssig gehalten, es wahrscheinlich zu machen, daß es eine Reihe chemischer Erscheinungen gebe, welche, obgleich man sie bis jetzt für das Ergebniß des Spieles gewöhnlicher Verwandtschaftskräfte angesehen hat, doch als Berührungswirkungen betrachtet werden dürften.

Ueber die Urſache

der

Erhöhung des Leitungsvermögens

des

Waſſers durch Säuren, Alkalien und Salze.

Auf welche Weise erhöht die Anwesenheit der Sauerstoffsäuren, alkalischen Metalloxide und Sauerstoffsalze in Wasser die electrolytische Zersetzbarkeit oder die Stromleitungsfähigkeit dieser Flüssigkeit?

Obgleich schon volle vier Jahrzehnte verflossen sind, seit die Thatsache bekannt ist, daß wässerige Lösungen von Sauerstoffsäuren, Alkalien und Sauerstoffsalzen den volta'schen Strom besser leiten oder daß das in diesen Lösungen enthaltene Wasser leichter electrolysirt wird, als das reine Wasser, so sind die Physiker unserer Tage doch darüber noch nicht einig geworden, welcher Ursache sie die fragliche Erscheinung zuschreiben sollen.

Die erwähnte Wirkungsweise muß uns in der That um so räthselhafter erscheinen, als einige Säuren, falls sie vollkommen wasserfrei sind, den Strom auch nicht im mindesten leiten, wie dieß z. B. mit der wasserfreien geschmolzenen Schwefel- und Phosphorsäure der Fall ist, und wir haben

allen Grund, uns über die Thatsache zu verwundern, daß ein vollkommener Nichtleiter mit einem schlechten Leiter zusammengebracht, ein Gemisch bildet, das dem Strom einen Widerstand entgegensetzt viel schwächer als derjenige, welchen das Wasser für sich allein leistet. Sollte man nicht erwarten dürfen, daß gerade das Gegentheil statt finden und schwefelsäurehaltiges Wasser z. B. weniger gut leiten würde, als es das reine thut.

Um diese Sonderbarkeit zu erklären, haben einige Physiker angenommen: es werden durch die Vermischung des Wassers mit Säuren u. s. w. die Verschiebung seiner Elemente erleichtert und eben dadurch die electrolytische Zersetzung des Wassers begünstiget oder die Stromleitungsfähigkeit dieser Flüssigkeit erhöht.

Andere sind der Meinung, daß z. B. zwischen Schwefelsäure oder Phosphorsäure und Wasser eine Art von electrolytischer Flüssigkeit sich bilde, in welcher die Säure das Anion und das Wasser das Kation ausmache, und daß in diesem electrochemischen Antagonismus der Bestandtheile des Säurehydrates der Grund des geringern Stromwiderstandes des gesäuerten Wassers liege.

Faraday war früher geneigt, die Vermehrung der Leitungsfähigkeit, in dem Wasser durch Zusatz von Salzen u. s. w. veranlaßt, aus dem bedeutenden Leitungsvermögen abzuleiten, welches diese Körper in geschmolzenem Zustande zeigen. Indem nämlich das Wasser dieselben löse, gebe es ihnen eine ihrem geschmolzenen Zustande ähnliche oder gleiche Beschaffenheit.*) Später nahm der genannte Naturforscher

*) Siehe Faraday, Experimental Researches, §. 410.

dieſe Meinung zurück und glaubte die fragliche Wirkung in Verſchiedenheiten der ſpecifiſchen inductiven Kapacitäten ſuchen zu dürfen.*)

Keine der angeführten Anſichten ſcheint mir eine ſtreng wiſſenſchaftliche Prüfung aushalten zu können, d. h. keine durch Thatſachen gehörig begründet zu ſeyn; es iſt aber nach meinem Dafürhalten durch die eben ſo ſchönen als ſinnreichen Unterſuchungen, welche Daniell in den Jahren 1839 und 1840 über die Electrolyſe der ſecundären Verbindungen (z. B. Sauerſtoffſalze) anſtellte,**) der erſte und wichtigſte Schritt geſchehen, um zu der Löſung des in Rede ſtehenden Räthſels zu führen und uns zu der wahren Einſicht in den Hergang der Sache zu verhelfen.

Ehe wir aber in eine Erörterung der Schlüſſe eintreten, welche der britiſche Chemiker aus den von ihm erhaltenen Reſultaten gezogen hat, wollen wir vorher die hauptſächlichſten Thatſachen zuſammenſtellen, die ſich auf die Electrolyſe der verſchiedenen Gattungen electrolytiſcher Verbindungen beziehen, und dann, von Analogien geleitet, es verſuchen, eine Anſicht über den fraglichen Gegenſtand aufzuſtellen ſo, wie dieſelbe mit den bis jetzt gemachten Erfahrungen uns am Meiſten im Einklange zu ſtehen ſcheint.

1. Wird durch ein Gemiſch von Chlor — oder von Brom — oder von Jodwaſſerſtoffſäure und Waſſer, in welchem letzteres nicht zu ſehr vorwaltet, der Strom einer Säule geleitet, ſo tritt, nach Angabe Faraday's und anderer

*) Siehe das gleiche Werk, §. 1356.

**) Siehe Philosophical Transactions von 1839, Part. I. pag. 97. und von 1840, Part. I. pag. 209.

Physiker nur Chlor, Brom oder Jod an der positiven Electrode, und Wasserstoff an der negativen auf.

2. Unterwirft man wasserhaltige Fluorwasserstoffsäure der Einwirkung eines Stromes, so entwickelt sich an der positiven Electrode nur Sauerstoff, und an der negativen die entsprechende Menge Wasserstoffes.

3. Wasserfreie Fluorwasserstoffsäure wird leicht electrolysirt und zwar so, daß sich an der positiven Electrode ein Fluormetall bildet, und an der negativen Wasserstoffgas sich ausscheidet.

4. Werden concentrirte wässerige Lösungen von Haloidsalzen mit alkalisch-metallischer Grundlage, z. B. von Chlorkalium, Chlornatrium u. s. w. als electrolytische Flüssigkeiten angewendet, so erscheint an der positiven Electrode nur Chlor, und an der negativen auf ein Mischungsgewicht Kalis, Natrons u. s. w. ein Mischungsgewicht Wasserstoffgases.

5. Enthalten die electrolytischen Haloidsalze schwere Metalle, z. B. Kupfer, Zinn, Gold u. s. w., so tritt auch nur Chlor u. s. w. an der Anode auf, während die Metalle an der Kathode sich ausscheiden, ohne daß an der letztern Wasserstoffgas erschiene; falls nämlich die electrolytischen Haloidsalze keine freie Wasserstoffsäure enthalten.

6. Enthalten die wässerigen Lösungen der Wasserstoffsäuren und Haloidsalze eine gewisse Menge Wassers, so scheidet sich an der positiven Electrode gleichzeitig mit dem Salzbilder der genannten Verbindungen auch Sauerstoff aus, und zwar von letzterm verhältnißmäßig um so mehr, je bedeutender das Wasser über den in ihm gelösten

Electrolyten vorwaltet und je ſtärker der in Anwendung gebrachte Strom iſt.

7. Unterwirft man gewäſſerte Schwefelſäure oder Phosphorſäure der Einwirkung eines Stromes, ſo erhält man an der poſitiven Electrode nur Sauerſtoff-, an der negativen Waſſerſtoffgas; es häuft ſich aber nach den Erfahrungen Daniells an der Anode auf vier Miſchungsgewichte des daran ausgeſchiedenen Sauerſtoffes ein Miſchungsgewicht Schwefelſäure oder Phosphorſäure an.

8. Läßt man durch die wäſſerige Löſung einer alkaliſchen Baſis den Strom einer Säule gehen, ſo tritt an der poſitiven Electrode nur Sauerſtoff, an der negativen Electrode Waſſerſtoffgas auf, und es häuft ſich nach den Angaben des letztgenannten Naturforſchers auf vier Miſchungsgewichte entwickelten Waſſerſtoffes ein Miſchungsgewicht Salzbaſis an der Kathode an.

9. Wäſſerige Löſungen von einfachſauren Sauerſtoffſalzen mit alkaliſcher Salzbaſis liefern bei ihrer Electrolyſe an der poſitiven Electrode Sauerſtoff und Säure, an der negativen Electrode Waſſerſtoff und Baſis und zwar erhält man auf je ein Miſchungsgewicht Sauerſtoffes ein Miſchungsgewicht Säure, und auf ein Miſchungsgewicht Waſſerſtoffes ein Miſchungsgewicht der Baſis.

10. Wäſſerige Löſungen von einfachſauren Sauerſtoffſalzen, welche zur Baſis ſchwere Metalloxide haben, geben im Anfange der Electrolyſe nur ein Miſchungsgewicht Sauerſtoffes auf ein Miſchungsgewicht Säure an der poſitiven Electrode und ein Miſchungsgewicht Metalles an der Kathode. Erſt wenn die Sauerſtoffſäure anfängt in der

eleetrolytiſchen Flüſſigkeit in merklichem Ueberſchuſſe vorhanden zu ſeyn, erſcheint an der negativen Eleetrode außer dem Metalle auch noch Waſſerſtoff, und tritt ebenfalls eine Veränderung des Verhältniſſes ein, in welchem die Säure und der Sauerſtoff an der Anode frei werden.

Die angeführten Thatſachen umfaſſen ſo ziemlich das ganze Gebiet der bis jetzt bekannt gewordenen eleetrolytiſchen Erſcheinungen und dürften daher auch die Hauptanhaltspunkte für alle möglichen Fälle eleetro-chemiſcher Zerſetzung darbieten in der Weiſe, daß die Erklärung der erwähnten Thatſachen ihre Anwendung auch auf die Eleetrolyſe aller übrigen chemiſchen Verbindungen fände.

Mit Daniell bin ich der Meinung, daß die von Davy zuerſt aufgeſtellte und von mehrern ausgezeichneten Chemikern unſerer Tage wieder aufgenommene Anſicht über die chemiſche Conſtitution der waſſerhaltigen Sauerſtoffſäuren wie auch der Sauerſtoffſalze den Schlüſſel zum Verſtändniß der eben in Rede ſtehenden eleetrolytiſchen Thatſachen liefert, oder vielmehr, daß die fragliche Hypotheſe durch dieſe Thatſachen einen hohen Grad von Wahrſcheinlichkeit erhält.

Treten wir nun in eine nähere Erörterung unſeres Gegenſtandes ein, und ſtellen wir eine genaue Vergleichung zwiſchen den eleetrolytiſchen Erfahrungsſätzen an, die in den vorauſtehenden Paragraphen aufgezählt ſind.

Gemäß der unter §. 1 angeführten Thatſache liefert Chlor-, Brom- und Jodwaſſerſtoffſäure im eonzentrirten Zuſtande am poſitiven Pole nur Chlor, Brom und Jod und keinen Sauerſtoff, während an der negativen Eleetrode Waſſerſtoff auftritt, und zwar genau in dem Verhältniß, in welchem

derſelbe mit dem an der poſitiven Electrode ausgeſchiedenen Chlor u. ſ. w. Hydrochlorſäure u. ſ. w. bildet.

Aus dieſem Ergebniß hat Faraday und andere Phyſiker den, wie mir ſcheint, ganz richtigen Schluß gezogen, daß unter den angeführten Umſtänden nur die Hydrochlorſäure u. ſ. w., und nicht auch das Waſſer electrolyſirt werde. Connell nimmt zwar an, daß das ausgeſchiedene Chlor nicht von einer unmittelbaren Electrolyſe der Salzſäure herrühre, und behauptet: es werde einzig nur das in dieſer Säure enthaltene Waſſer zerlegt und Chlor auf ſecundärem Wege ausgeſchieden; dadurch nämlich, daß der an der poſitiven Electrode auftretende Sauerſtoff in ſeinem naſcirenden Zuſtande mit dem Waſſerſtoff der Salzſäure ſich vereinige.

Iſt auch noch ſo wenig Waſſer in der Fluorwaſſerſtoffſäure anweſend, und läßt man durch eine ſolche Flüſſigkeit den Strom der Säule gehen, ſo erhält man an der poſitiven Electrode nur Sauerſtoffgas, an der negativen Waſſerſtoffgas, und zwar werden unter dieſen Umſtänden die beiden Elemente in dem Verhältniſſe frei, in welchem ſie Waſſer bilden. Ein ſolches Ergebniß ſcheint nun wirklich zu dem Schluſſe zu berechtigen, daß in dem vorliegenden Falle nur das Waſſer und nicht auch die Fluorwaſſerſtoffſäure electrolyſirt werde. Es iſt aber leicht einzuſehen, daß an den Electroden haarſcharf das gleiche Reſultat erhalten werden müßte, wenn durch den Strom unmittelbar auch keine Spur Waſſers zerſetzt und durch denſelben einzig und allein nur die Fluorwaſſerſtoffſäure electrolyſirt würde.

Daß das Fluor an Verwandtſchaftsſtärke die übrigen Elemente übertreffe, wird von allen Chemikern angenommen; wenn nun in dem beſprochenen Falle nur die Fluorwaſſer-

ſtoffſäure zerlegt würde, ſo müßte das an der poſitiven Electrode ausgeſchiedene Fluor dem in der Säure enthaltenen Waſſer ſeinen Waſſerſtoff entziehen, um wieder Fluorwaſſerſtoffſäure zu bilden. Der Sauerſtoff des zerlegten Waſſers ſchiede ſich gasförmig aus, und zwar in einer Menge, die derjenigen des entbundenen Fluors proportional wäre; es müßte mit andern Worten auf ein Miſchungsgewicht electrolyſirter Fluorwaſſerſtoffſäure auch ein Miſchungsgewicht Waſſers auf ſekundärem d. h. gewöhnlich chemiſchem Wege an der poſitiven Electrode zerlegt werden. Wie leicht einzuſehen, müßte auch unter den angeführten Umſtänden ſo lange als noch Waſſer in der Säure vorhanden wäre, die Menge der letztern Verbindung immer ſich gleich bleiben, obwohl in fortwährender Zerſetzung begriffen.

Da nun das Auftreten des Sauerſtoffes und Waſſerſtoffes an Electroden, welche in waſſerhaltige Fluorwaſſerſtoffſäure tauchen, nach der letzt entwickelten Anſicht eben ſo gut als nach der Connel'ſchen Hypotheſe erklärt werden kann, ſo liefert zu Gunſten der letztern die erwähnte Thatſache keinen entſcheidenden Beweis. Anders würde es ſich freilich verhalten, wenn die waſſerfreie Säure kein Electrolyt wäre; wir wiſſen aber, daß dieſelbe ziemlich leicht durch den Strom zerlegt wird, viel leichter, als das Waſſer ſelbſt.

Noch ſind meines Wiſſens keine electrolytiſchen Verſuche angeſtellt worden mit waſſerfreier Chlor-, Brom- und Jodwaſſerſtoffſäure, durch Druck in den flüſſigen Zuſtand verſetzt, und iſt unbekannt, wie ſich deren Leitungsfähigkeit und Electrolyſirbarkeit zu derjenigen des Waſſers verhält. Da aber die Fluorwaſſerſtoffſäure den genannten Verbindungen in vielen Beziehungen ganz ähnlich iſt und erfahrungs-

gemäß den Strom viel beſſer leitet, als dieß das Waſſer thut, ſo dürfen wir wohl mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß das Leitungsvermögen der flüſſigen waſſerfreien Chlor-, Brom- und Jodwaſſerſtoffſäure auch größer ſei, als dasjenige des Waſſers.

Der höhere Grad von Stromleitungsfähigkeit, den ein Electrolyt im Vergleich zu einem andern electrolytiſchen Körper zeigt, iſt wohl nichts anderes, als die größere Leichtigkeit, mit welcher die Beſtandtheile oder Jone jenes Electrolyten unter dem inducirenden Einfluſſe einer volta'ſcheu Vorrichtung ſich electriſch polariſiren und depolariſiren. Denken wir uns nun zwei Electrolyten, deren Leitungsvermögen bedeutend verſchieden iſt, mit einander vermiſcht und zwiſchen die Electroden einer Säule oder unter den Einfluß irgend einer inductiven electriſchen Thätigkeit geſtellt, ſo werden wir wohl annehmen dürfen, daß derjenige Electrolyt, deſſen Jone ſich am leichteſten polariſiren, es auch ſeyn werde, auf welchen die indueirende Wirkſamkeit der Säule vorzugsweiſe ſich richtet; in dem Falle nämlich, wo der fragliche Electrolyt im Gemiſche nicht in zu kleiner Menge vorhanden iſt. Ein Gemiſch von zwei electrolytiſchen Körpern mit ſehr verſchiedenem Leitungsvermögen dürfte vielleicht verglichen werden mit einem weichen Eiſen- und einem ſehr harten Stahlſtabe, die neben einander liegen, und auf welche ein Magnet einwirkt. Der indueirende Einfluß des letztern wird vorzugsweiſe auf das weiche Eiſen ausgeübt werden.

Verſetzen wir daher wenig Waſſer mit viel Chlor-, Brom- oder Jodwaſſerſtoffſäure, und unterwerfen wir ein ſolches Gemiſch der inducirenden Thätigkeit einer Säule, ſo ſteht dem Geſagten gemäß zu erwarten, daß die Theil-

chen der erſtgenannten Körper ſo gut als gar nicht, die Jone der erwähnten Säuren dagegen ſtark polariſirt und von einander getrennt werden.

Falls aber in einem Gemiſche die Maſſe der ſchlechter leitenden oder ſchwieriger polariſirbaren Verbindung diejenige des beſſern Leiters oder leichter polariſirbaren Electrolyten um Vieles übertrifft, ſo iſt unſchwer zu begreifen, wie unter derartigen Umſtänden von der Säule ein indueirender Einfluß auch auf erſtern Körper ausgeübt werden, d. h. derſelbe gleichzeitig mit dem andern Electrolyten zerſetzt werden muß. Auch iſt leicht einzuſehen, daß um ſo mehr von dem ſchlechten Leiter und um ſo weniger von der gut leitenden Verbindung electrolyſirt wird, je bedeutender im Gemiſche der erſtere Körper über den letztern vorwaltet.

Da nun die Waſſerſtoffſäuren des Fluors, Chlores, Bromes und Jodes beſſere Leiter ſind, als das Waſſer, und auch die geſchmolzenen Verbindungen dieſer Salzbilder mit den alkaliſchen Metallen an Leitungsfähigkeit das Waſſer bei weitem übertreffen, ſo ſcheint uns durchaus kein Grund vorhanden zu ſeyn, mit Connell anzunehmen, daß in conzentrirten wäſſerigen Löſungen aller der genannten Electrolyten nur das Waſſer electrolyſirt werde, und glauben wir uns für überzeugt halten zu dürfen, daß unter den angeführten Umſtänden die unmittelbare Wirkung des Stromes ſich auf die beſagten Waſſerſtoffſäuren und Haloidſalze beſchränkt. Denn während ſich aus den Leitungsverhältniſſen der der Electrolyſe unterworfenen Verbindungen die erhaltenen Reſultate leicht erklären, ſieht man nach der Betrachtungsweiſe des Herrn Connell nicht ein, warum das Leitungsvermögen

des Waſſers durch die mit ihm vermiſchten Säuren und Salze erhöht werden ſoll.

Geht zum Beiſpiel durch eine wäſſerige Löſung von Chlorkalium der Strom einer Säule, ſo entwickelt ſich an der poſitiven Electrode Chlor. Die Ausſcheidung dieſes Körpers wird Connell, um ſich conſequent zu bleiben, durch die Annahme erklären müſſen, daß der auf electrolytiſchem Wege aus dem Waſſer abgetrennte Sauerſtoff mit dem Kalium des Chlorides ſich verbinde und eben hiedurch das Chlor entbinde. Nun iſt es aber eine bekannte Thatſache, daß Chlor, welches über erhitztes Kali ſtrömt, den Sauerſtoff aus dem genannten Oxid entfernt und mit deſſen Radikal ſich vereiniget. Leitet man gasförmiges Chlor in eine wäſſerige Löſung des Kali, ſo zerſetzt jener Körper, wie jeder Chemiker weiß, den größern Theil dieſer Baſis, indem er ſich des Kaliums bemächtiget. Aus dieſen Thatſachen erhellt zur Genüge, daß das Chlor zum Kalium eine größere Verwandtſchaft hat, als diejenige iſt, welche der Sauerſtoff zu dieſem Metalle beſitzt. Wenn nun aber dem ſo iſt, ſo begreift ſich leicht, daß der an der poſitiven Electrode ſich ausſcheidende Sauerſtoff nicht das daſelbſt befindliche Chlorkalium in der vorhin angegebenen Weiſe zerlegen kann. Uebrigens lehrt auch die Erfahrung, daß kein freies Kali an der poſitiven Electrode auftritt.

Wenn von manchen Chemikern aus mehrern Thatſachen der Schluß gezogen wird, daß das Chlor zum Waſſerſtoff eine ſchwächere Verwandtſchaft habe, als diejenige iſt, welche der Sauerſtoff zum Waſſerſtoff beſitzt, ſo kann die entgegengeſetzte Anſicht durch eben ſo viele, wo nicht durch mehr Gründe geltend gemacht werden. Zu

Wasserstoff, der sich im chemisch gebundenen Zustande befindet, äußert das freie Chlor jeden Falles eine stärkere Anziehung, als dieß der freie Sauerstoff thut, denn eine große Anzahl von Wasserstoffverbindungen werden von dem gasförmigen Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur dadurch zerlegt, daß sich dieses Element mit dem Wasserstoffe chemisch vereiniget, während Sauerstoffgas unter gleichen Umständen entweder gar nicht oder wenig merklich auf die fraglichen Wasserstoffverbindungen einwirkt.

Selbst das Wasser wird durch freies Chlor zerlegt, wenn beide Substanzen unter den Einfluß des Sonnenlichtes gestellt werden, während Chlorwasserstoffsäure unter ähnlichen Verumständungen nicht die geringste Zersetzung durch freien Sauerstoff erleidet.

Dieses chemische Verhalten des Chlores ist daher für mich ein weiterer Grund, die Meinung Connells für unrichtig zu halten und anzunehmen, daß das Chlor, welches sich aus der wässerigen Salzsäure abtrennt, während ein volta'scher Strom durch diese Flüssigkeit geht, auf electrolytischem und nicht auf sekundär-chemischem Wege entbunden wird.

Müssen es nun die bisherigen Betrachtungen in einem hohem Grade wahrscheinlich machen, daß die Leitungsfähigkeit des Wassers oder dessen electrolytische Zersetzbarkeit an und für sich durchaus nicht verändert wird dadurch, daß man dieser Flüssigkeit eine Wasserstoffsäure oder gewisse Haloidsalze beimischt, so ist auch großer Raum der Vermuthung gegeben, daß das Wasser nicht besser leitend und electrolysirbarer gemacht werde druch Vermischung mit einer Sauerstoffsäure, einer alkalischen Basis oder einem Sauerstoffsalze; oder was dasselbe sagen will, daß in conzentrirten wässerigen Lösungen

dieſer Körper das Waſſer eben ſo wenig direct durch den Strom zerlegt werde, als dieß in konzentrirten wäſſerigen Löſungen der Waſſerſtoffſäuren oder der Haloidſalze der Fall iſt.

Unterſuchen wir zunächſt die Umſtände, unter welchen die Schwefelſäure das Leitungsvermögen und die Electrolyſirbarkeit des Waſſers zu ſteigern ſcheint. Waſſerfreie und geſchmolzene Schwefelſäure zwiſchen die Electroden einer auch noch ſo kräftigen Säule geſtellt, läßt nicht den ſchwächſten Strom durch ſich hindurch gehen, verhält ſich wie eine vollkommen iſolirende Subſtanz. Es unterſcheidet ſich demnach dieſelbe ſehr weſentlich von den waſſerfreien flüſſigen Waſſerſtoffſäuren z. B. von derjenigen des Fluors, wie auch von den geſchmolzenen alkaliſchen Chloriden, die bekanntlich alle als gute Stromleiter und Electrolyten ſich verhalten.

Fügt man der trockenen Schwefelſäure eine auch noch ſo kleine Menge Waſſers bei, ſo wird hiedurch die Flüſſigkeit leitend gemacht, und wächst die Leitungsfähigkeit durch weitern Waſſerzuſatz ſo lange an, bis in dem Gemiſch auf eine gegebene Menge von Säure ein beſtimmtes Quantum Waſſers enthalten iſt.

Genau kennt man das Verhältniß nicht, in welchem beide Verbindungen zu einander ſtehen müſſen, damit das durch ſie gebildete Gemiſch das Maximum des Leitungsvermögens oder der Electrolyſirbarkeit beſitze. Fünf- bis ſechsfach gewäſſerte Schwefelſäure ſcheint nach den vorliegenden ungenügenden Verſuchen diejenige Verbindung zu ſeyn, welche den volta'ſchen Strom beſſer leitet, als es Gemiſche thun, welche entweder mehr oder weniger Säure enthalten.

Die vorhin angeführte Thatſache muß vollkommen unbegreiflich erſcheinen, wenn man annimmt, daß das der Säure

zugesetzte Wasser noch als solches im Gemische vorhanden sei; denn wie ist es möglich, daß ein vollkommener Nichtleiter neben einen schlechten Leiter gestellt, die Leitungsfähigkeit des letztern erhöhe? Geht man dagegen von der Hypothese aus, welche Davy über die chemische Konstitution der wasserhaltigen Sauerstoffsäuren aufgestellt hat, betrachtet man also das erste Schwefelsäurehydrat als eine Wasserstoffsäure, so wird der Einfluß, den die Anwesenheit der Schwefelsäure in Wasser auf das Leitungsvermögen dieser Flüssigkeit ausübt, sofort verständlich. Der erwähnten Ansicht zufolge besteht das fragliche Hydrat aus einem Mischungsgewichte eines zusammengesetzten Salzbildes SO_4 und einem Mischungsgewichte Wasserstoffes. Indem man sich nun SO_4, das Oxysulphion Daniells, an die Stelle des Chlores denkt, so haben wir in dem besagten Hydrat eine der Salzsäure ganz ähnliche Verbindung, in welcher jener zusammengesetzte Salzbilder die Rolle des Anions, der Wasserstoff diejenige des Kathions spielt. Geht der Strom einer Säule durch diese Säure, so wird daher der Wasserstoff an der Kathode, das Oxisulphion an der Anode auftreten; da aber letztere Substanz in isolirtem Zustande nicht bestehen kann, so muß dieselbe in SO_3 und in O zerfallen; würden nun keine sekundären Wirkungen eintreten, so müßte sich das erste Schwefelsäurehydrat, wenn lange genug ein volta'scher Strom durch dasselbe geleitet, in trockene Schwefelsäure verwandeln.

Dieser Ansicht zufolge könnte man nun ein Gemisch des ersten Schwefelsäurehydrates mit Wasser als eine wässerige Auflösung der Oxysulphionwasserstoffsäure betrachten gerade so, wie wir gewöhnliche Salzsäure als eine Lösung der Chlorwasserstoffsäure in Wasser ansehen. Wir möchten

ferner geneigt seyn anzunehmen, daß der Wasserstoff, der bei der Electrolyse verdünnter Schwefelstoffsäure sich an der negativen Electrode entbindet, von der Zerlegung des fraglichen Oxysulphionwasserstoffes herrühre. Gegen die Richtigkeit dieser gedoppelten Annahme scheinen aber folgende Thatsachen zu sprechen:

Wäre nämlich die verdünnte Schwefelsäure nichts anderes als eine wässerige Lösung der Oxysulphionwasserstoffsäure, und würde diese letztere beim Stromdurchgang ausschließlich electrolysirt, würde mit andern Worten in besagter Flüssigkeit das Wasser nur eine auflösende und verdünnende Rolle spielen, so müßte offenbar die wasserfreie Oxysulphionwasserstoffsäure oder das erste Schwefelsäurehydrat auch besser leiten, als ein Gemisch desselben mit Wasser dieß zu thun vermöchte; denn andere Electrolyten, wie z. B. alkalische Haloidsalze, Wasserstoffsäuren u. s. w., besitzen ein stärkeres Leitungsvermögen, als dasjenige ist, welches reines Wasser zeigt, und es verlieren dieselben an Leitungsfähigkeit dadurch, daß man sie mit Wasser versetzt. Es sollte dieß nun auch in dem Falle geschehen, wo die Oxysulphionwasserstoffsäure durch Wasser verdünnt wird; erfahrungsgemäß findet aber gerade das Gegentheil statt. Nach meinen vorläufigen Untersuchungen leitet ein Gemisch, das auf ein Mischungsgewicht trockener Schwefelsäure ein Mischungsgewicht Wassers enthält viel schlechter, als zweifach gewässerte Schwefelsäure, und diese wieder schlechter, als die dreifach gewässerte.

Die eben erwähnte Thatsache muß daher starken Zweifel erregen an der Richtigkeit der Annahme, gemäß welcher die verdünnte Schwefelsäure nichts anderes, als eine bloße

Löſung der Oxyſulphionwaſſerſtoffſäure in Waſſer wäre; denn betrachten wir die beſagte Vorausſetzung als begründet, ſo würde aus derſelben folgen, daß das Leitungsvermögen gewiſſer Körper dadurch verſtärkt werden könne, daß man ſie mit Subſtanzen vermiſcht, welche den Strom ſchlechter leiten, als es jene Körper thun. Meines Bedünkens dürfen wir aber die Richtigkeit eines ſolchen Schluſſes erſt dann anerkennen, wenn uns unbeſtrittene Thatſachen hiezu zwingen und aus dieſen keine andere als die fragliche Folgerung gezogen werden kann.

Ein zweiter Umſtand, welcher der beſprochenen Annahme zuwider zu laufen ſcheint, iſt die von Daniell gemachte Beobachtung, daß aus verdünnter Schwefelſäure auf vier Miſchungsgewichte Sauerſtoffes, die ſich an der poſitiven Electrode entbinden, ein Miſchungsgewicht Schwefelſäure an der gleichen Electrode ſich anhäuft, oder, daß gemäß der Anſicht des genannten engliſchen Naturforſchers auf drei Miſchungsgewichte Waſſers ein Miſchungsgewicht Oxyſulphionwaſſerſtoffſäure electrolyſirt wird.

Würde in verdünnter Schwefelſäure beim Stromdurchgange nur die darin angenommene Oxyſulphionwaſſerſtoffſäure zerlegt werden, ſo müßte nothwendigerweiſe das ſtöchiometriſche Verhältniß, in welchem Sauerſtoff und Säure an der poſitiven Electrode auftreten, ſo ſeyn, daß auf ein Miſchungsgewicht Sauerſtoffes auch ein Miſchungsgewicht Säure käme. Da nun dieß nicht der Fall iſt, ſo zieht, wie bereits angeführt worden, Daniell aus den von ihm erhaltenen analytiſchen Reſultaten den Schluß, daß auf ein Miſchungsgewicht Oxiſulphionwaſſerſtoffſäure drei Miſchungsgewichte Waſſers electrolyſirt werden. Dieſer Annahme nach zertheilte ſich alſo der

von einer Säule erzeugte Strom bei seinem Durchgange durch verdünnte Schwefelsäure in der Weise, daß ein Viertheil desselben für die Electrolyse eines Mischungsgewichtes Oxysulphionwasserstoffsäure und drei Viertheile für die Electrolyse von drei Mischungsgewichten Wassers verwendet würden.

Da es schwer, wo nicht ganz unmöglich ist, irgend einen annehmbaren Grund anzugeben für ein derartiges Zahlenverhältniß, welches in der Stromzertheilung auftritt, so spricht schon diese Schwierigkeit oder Unmöglichkeit sehr wenig zu Gunsten der von dem britischen Chemiker aufgestellten Ansicht.

Ziehen wir aber ferner in Betracht, daß verhältnißmäßig viel Wasser mit Chlorwasserstoffsäure versetzt werden kann, ohne daß in einem solchen Gemisch der Strom zwischen Säure und Wasser sich theilt, so muß in uns eine derartige Thatsache noch stärkern Zweifel an der Richtigkeit der fraglichen Hypothese erregen; denn warum sollte in gewissen Gemischen von Salzsäure und Wasser der Strom ausschließlich nur auf erstere sich werfen, in einem ähnlichem Gemische von Oxysulphionwasserstoffsäure und Wasser dagegen in der eben angeführten Weise auf beide letztern Electrolyten sich vertheilen?

Die Beantwortung dieser Frage wird noch schwieriger, wenn wir erwägen, daß die wasserfreie Oxysulphionwasserstoffsäure leichter sich electrolysiren läßt, als das reine Wasser. Müßte man es nicht als eine Art von Wunder betrachten, wenn von zwei mit einander vermischten Electrolyten gerade derjenige in größter Menge zerlegt würde, der am schwierigsten electrolysirbar ist?

Endlich kommt auch noch der weiter oben schon berührte

Umstand in Betracht, daß die Daniell'sche Ansicht die Behauptung in sich schließt: es können zwei Elektrolyten ein Gemisch bilden, das den Strom besser leite, als jeder dieser Körper für sich allein.

Alle diese Gründe zusammengenommen machen es wenig wahrscheinlich, daß z. B. die verdünnte Schwefelsäure die einfache Auflösung einer Wasserstoffsäure in Wasser sei, geben dagegen einer andern Vermuthung Raum, die wir sofort näher bezeichnen wollen.

Die Erfahrung lehrt, daß das Wasser mit trockener Schwefelsäure in allen möglichen Verhältnissen verbunden werden kann. Einige Gemische dieser Säure mit Wasser sind so zusammengesetzt, daß man allen Grund hat, sie als wahre chemische Verbindungen anzusehen. Die Chemiker sprechen daher auch von mehrern Schwefelsäurehydraten, und was denselben einzig noch zweifelhaft erscheint, ist die Anzahl der Hydratstufen der genannten Säure.

Einige nehmen deren drei, andere eine noch größere Anzahl an. Das Vorhandenseyn von $\dddot{S} + \dot{H}$ und $\dddot{S} + 2\,\dot{H}$ wird allgemein zugegeben, auch lassen sich mehrere Gründe für die Existenz von $\dddot{S} + 3\,\dot{H}$ geltend machen; und wenn die Wärme, welche sich bei der Vermischung von Körpern entwickelt, als sicheres Zeichen des Stattfindens einer chemischen Verbindung gelten darf, so muß die Zahl der Schwefelsäurehydrate noch merklich größer als die von drei seyn. Es ist mir nicht bekannt, wie stark verdünnt diejenige Schwefelsäure ist, welche bei weiterm Vermischen mit Wasser keine Wärme mehr entwickelt.

Es fragt sich nun, ob in den sogenannten Schwefel-

säurehydraten das Wasser noch als solches vorhanden sei? Wie schon die Terminologie andeutet, bejaht die Mehrzahl der Chemiker diese Frage; indessen sind die Gründe, welche für die Richtigkeit einer solchen Ansicht angeführt werden, nichts weniger als entscheidend. Denn der Umstand, daß die in Rede stehenden Verbindungen aus trockener Säure und Wasser gebildet und wieder in beide letztern Substanzen zerlegt werden können, daß Säuren aus dem einfachen Hydrat Wasser abscheiden, kann eben so wenig als Beweis für das Vorhandenseyn des Wassers in den fraglichen Gemischen dienen, als wir z. B. aus der Thatsache, daß gewöhnliches Blutlaugensalz aus weißem Cyaneisenkalium und Wasser erzeugt und wieder in diese Körper geschieden werden kann, mit Sicherheit den Schluß zu ziehen vermögen, daß in jenem Salze das Wasser als solches existire.

Oder um ein Beispiel zu wählen, das uns noch näher liegt, die drei gewässerten Phosphorsäuren, die ein-, zwei- und dreibasische können ebenso als $\dddot{P}h + H$, $\ddddot{P}h + H_2$ und $\ddddot{P}h + H_3$ betrachtet werden, als man sie für $\dddot{P}h + \dot{H}$, $\ddot{P}h + 2\dot{H}$ und $\ddot{P}h + 3\dot{H}$ anzusehen berechtiget ist, und es lassen sich, Behufs der Vertheidigung der erstern Ansicht, Gründe vorbringen, welche wenigstens eben so gewichtig sind, als diejenigen, welche man zu Gunsten der zweiten Hypothese geltend zu machen pflegt.

Leider haben wir noch nicht die geringste Vorstellung von dem Zustande, in welchem sich die Körper in chemischen Verbindungen befinden; wir wissen nicht einmal, auf welche Weise z. B. im Kali der Sauerstoff und das Kalium mit einander verbunden sind, geschweige daß uns bekannt wäre, in welchem

Verhältniſſe die Elemente zu einander ſtehen in Verbindungen, die noch zuſammengeſetzter ſind. Mit Gewißheit vermögen wir daher auch nicht zu ſagen, ob es Schwefelſäurehydrate gebe oder nicht, und es iſt deßhalb eben ſo möglich, daß dasjenige, was man bisher als ſolche betrachtete, Verbindungen verſchiedener Radikale mit verſchiedenen Mengen Waſſerſtoffes ſind.

Wie nun viele Chemiker $\dddot{S} + \dot{H}$ als $\ddddot{S} + H$ anſehen, ſo könnte auch $\dddot{S} + 2\dot{H} = \ddot{\ddot{S}} + H_2$, $\dddot{S} + 3\dot{H} = \dddot{S} + H_3$ und $\dddot{S} + 4\dot{H} = \ddddot{S} + H_4$ ſeyn, wenn bis jetzt auch die Salze, in welchen der Waſſerſtoff durch ein Metall erſetzt iſt, noch nicht bekannt ſind.

Gehen wir wirklich von einer ſolchen Anſicht aus, ſo wird das oben erwähnte, von Daniell erhaltene Reſultat begreiflich und vermögen wir einzuſehen, warum z. B. auf vier Miſchungsgewichte Sauerſtoffes, die aus verdünnter Schwefelſäure an der poſitiven Electrode auftreten, an dieſer nur ein Miſchungsgewicht Schwefelſäure ſich anhäuft. Denn iſt in der ſauern Flüſſigkeit z. B. $\ddddot{S} + H_4$ enthalten, ſo müſſen bei der Electrolyſe derſelben vier Miſchungsgewichte Waſſerſtoffes an der Kathode ausgeſchieden werden; an der Anode aber muß ein Miſchungsgewicht $\ddddot{S}$ auftreten, welches dann entweder in $\dddot{S}$ und O_4 zerfiele, oder, was wahrſcheinlicher iſt, vier Miſchungsgewichte Waſſers zerſetzte, um mit deren Waſſerſtoff wieder $\ddddot{S} + H_4$ zu bilden. Nach dieſer Anſicht würde dann der an der poſitiven Electrode entbundene Sauerſtoff als ein ſekundäres Educt betrachtet werden müſſen.

Es ist indessen auch möglich, daß in der verdünnten Schwefelsäure $\overset{:::}{S} + H_3$ sich befindet, in welchem Falle man nur drei Mischungsgewichte Sauerstoffes auf ein Mischungsgewicht Säure an der positiven Electrode erhalten dürfte, vorausgesetzt, daß nicht gleichzeitig auch Wasser electrolysirt würde.

Bei der Schwierigkeit, das Verhältniß, in welchem Säure und Sauerstoff an der Anode auftreten, mit Genauigkeit analytisch zu bestimmen, könnte es recht wohl seyn, daß die Abweichung des Daniell'schen Resultates von dem nach der letzten Hypothese berechneten Ergebniß in einem unvermeidlichen Beobachtungsfehler ihren Grund hätte.

Manche Chemiker werden vielleicht der eben besprochenen Vermuthung ihren Beifall nicht schenken und dieselbe für äußerst gewagt halten, wo nicht gar in das Gebiet der Träumereien verweisen. Wenn wir nun die geäußerte Ansicht auch keineswegs für erwiesen ausgeben wollen, so sind wir der Meinung, daß sie einige Beachtung verdienen; denn bei der Unsicherheit der Anhaltspunkte, die uns die Chemie zum Behufe der Ermittelung der chemischen Konstitution eines zusammengesetzten Körpers darbietet, sehen wir uns gezwungen, auf andern Gebieten nach zuverläßigern Maßstäben uns umzusehen.

Das Feld der electrolytischen Erscheinungen erscheint mir als dasjenige, welches vorzugsweise verdient, in der eben angedeuteten Absicht von den Physiko-Chemikern aufs Genaueste untersucht zu werden, und welches am geeignetsten ist, uns eine Einsicht in die wahre chemische Konstitution mancher zusammengesetzten Körper zu gewähren.

Ist auch die Electrolyse in vielen Beziehungen noch dunkel, so dürfen wir doch aus dieser merkwürdigen Erscheinung mit ziemlicher Sicherheit den Schluß ziehen, daß zwischen den Bestandtheilen zusammengesetzter Körper ein gewisser chemischer Antagonismus besteht, und daß mit einem solchen Gegensatz die durch den Strom bewerkstelligte Zersetzung electrolytischer Verbindungen auf das innigste zusammenhängt. Es dürften daher die Materien, welche an den Electroden im Augenblicke der Electrolyse zusammengesetzter Substanzen auftreten, viel eher als die nähern Bestandtheile der letztern angesehen werden, als diejenigen Stoffe, in welche eine chemische Verbindung entweder bei der Erhitzung oder bei Anwendung anderer chemischer Zersetzungsmittel zerfällt.

Wegen der chemischen Wechselwirkung, welche äußerst häufig zwischen den an den Electroden ausgeschiedenen Materien und der electrolytischen Zersetzungsflüssigkeit selbst stattfindet, wird es freilich in sehr vielen Fällen schwierig anzugeben, welche Stoffe die wahren Jone des Electrolyten seien, und welche als sekundäre Zersetzungsprodukte oder Educte betrachtet werden müssen. Um uns in dieser Sache der Wahrheit möglichst zu nähern, bleibt uns kein anderes Mittel übrig, als den Weg der Analogien einzuschlagen, und von bekannten Fällen auf unbekannte zu schließen.

Ehe ich die Schwefelsäure verlasse, will ich nur noch bemerken, daß die Zertheilung des Stromes, welche derselbe in sehr verdünnter Salzsäure erleidet, vermuthen läßt, daß bei sehr starker Verdünnung der Schwefelsäuren ein Gleiches stattfinde. Um über diesen Punkt Gewißheit zu erlangen, ist nöthig, durch genaue Versuche auszumitteln, ob das

Verhältniß, in welchem Sauerstoff und Säure an der positiven Electrode auftreten, mit dem Grade der Verdünnung der Säure sich abändert, oder unter allen Umständen das Gleiche bleibt. Versuche dieser Art sind bis jetzt noch nicht angestellt worden, weßhalb sehr zu wünschen ist, daß dergleichen mit Genauigkeit ausgeführt werden.

Gehen wir nun über zur Erörterung der electrolytischen Resultate, welche man mit wässerigen Lösungen von Phosphorsäure erhält.

Was die trockene Säure betrifft, so ist von derselben bekannt, daß sie selbst im geschmolzenen Zustande den Strom eben so wenig leitet, als dieß wasserfreie Schwefelsäure zu thun vermag. Wird aber die trockene Phosphorsäure mit Wasser versetzt, so lehrt die Erfahrung, daß ein derartiges Gemisch sich als ein ziemlich guter Stromleiter verhält.

Wenn wir nun in den weiter oben erörterten Fällen es wahrscheinlich zu machen suchten, daß der Grund der Vermehrung des Leitungsvermögens des Wassers, welche in dieser Flüssigkeit ein Zusatz von Schwefelsäure bewirkt, in electrolytischen Wasserstoffsäuren liege, so müssen wir natürlich die Erhöhung der Leitungsfähigkeit, welche die Phosphorsäure im Wasser bewerkstelliget, aus einer ähnlichen Ursache zu erklären geneigt seyn, d. h. die Existenz einer oder mehrerer Oxyphosphiouwasserstoffsäuren annehmen.

Viele Chemiker nehmen drei Verbindungsstufen der Phosphorsäure mit dem Wasser an: $\dddot{P}h + \dot{H}$, $\dddot{P}h + 2\dot{H}$ und $\dddot{P}h + 3\dot{H}$, oder gemäß der Davy'schen Ansicht: $\dddot{P}h + \dot{H}$, $\ddddot{P}h + H_2$, $\ddddot{P}h + H_3$, und wir wissen überdieß, daß die beiden ersten Verbindungen mit Wasser in Berührung stehen

können, ohne ſofort mit demſelben die dritte Hydratſtufe zu bilden; ein Verhalten, was allem Anſchein nach die Säuren $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{S} + H$, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{S} + H_2$ und $\overset{\cdot\cdot\cdot}{S} + H_3$ nicht zeigen.

Die Möglichkeit nun, die drei fraglichen Phosphorſäuren in Waſſer ſo gelöst zu erhalten, daß in allen die Menge der trockenen Säure $\overset{\cdot\cdot\cdot}{Ph}$ und das Waſſer die gleiche iſt, geſtattet es auf dem Wege des Verſuches die wichtige Frage zu beantworten: ob ein Strom, der gleichzeitig durch die drei von einander abgetrennten Säuren geht, aus denſelben auch in gleichen Zeiten die gleiche Menge Sauerſtoff- und Waſſerſtoffgaſes entbindet, und eine gleiche Menge von $\overset{\cdot\cdot\cdot}{Ph}$ an der poſitiven Electrode jeder Flüſſigkeit ſich anhäuft. Was nun den erſtern Fragepunkt betrifft, ſo haben mir vorläufige Verſuche dargethan, daß die Quantitäten von Sauerſtoff und Waſſerſtoff, welche aus den wäſſerigen Löſungen von $\overset{\cdot\cdot\cdot}{Ph} + H$ und $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{Ph} + H_3$ durch denſelben Strom entbunden werden, merklich gleich ſind; ein Reſultat, das ziemlich auffallend erſcheinen muß, wenn man mit Davy die beiden Flüſſigkeiten als verſchiedene Waſſerſtoffſäuren betrachtet.

Um dasſelbe mit dieſer Hypotheſe in Uebereinſtimmung zu bringen, muß angenommen werden, daß derſelbe Strom, welcher ein Miſchungsgewicht der Säure $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{Ph} + H_3$ zerlegt, drei Miſchungsgewichte der Säure $\overset{\cdot\cdot\cdot}{Ph} + H$ zu electrolyſiren im Stande iſt, oder daß ein chemiſches Miſchungsgewicht der erſten Verbindung drei volta'ſchen Equivalenten der letztern Säure gleich komme, oder noch allgemeiner, daß die Zahl der Miſchungsgewichte von Waſſerſtoff, enthalten in den Waſſerſtoffſäuren mit zuſammengeſetztem Radikal auch die

Zahl der volta'schen Equivalente bestimme, welche in dem chemischen Mischungsgewicht einer solchen Wasserstoffsäure vorhanden sind. Es ist aber leicht einzusehen, daß man eine derartige Annahme nur dann machen dürfte, wenn es sich ergäbe, daß die electrolysirten Säuren $\overset{:::}{Ph} + H$, $\overset{::::}{Ph} + H_2$ und $\overset{::::}{Ph} + H_3$ an der positiven Electrode sich auf sekundärem Wege wieder bildeten, d. h. der Strom nicht die Wirkung ausübte, die eine dieser Säuren nach und nach in die andere überzuführen, und wenn es sich ferner ergäbe, daß die Menge der trockenen Phosphorsäure, welche sich in allen drei Fällen an der positiven Electrode anhäufte, verschieden wäre.

Würde z. B. der gleiche Strom das eine Mal durch eine wässerige Lösung von $\overset{:::}{Ph} + H$, das andere Mal durch eine Lösung von $\overset{::::}{Ph} + H_3$ gehen, und die Menge des aus beiden Flüssigkeiten entbundenen Wasserstoffes dieselbe seyn, so müßte nothwendig in ersterm Falle die Menge der an der positiven Elektrode angehäuften Phosphorsäure, dieselbe in wasserfreiem Zustande genommen, gerade dreimal so viel betragen, als die Quantität der gleichen Säure, welche im zweiten Falle an der Anode sich ansammelt; vorausgesetzt nämlich, die Konstitution beider Säuren erleide unmittelbar, vor oder während der Electrolyse keinerlei Art von Veränderung.

Ich habe noch nicht freie Zeit genug gehabt, um durch directe Versuche auszumitteln, ob die wässerigen Lösungen der drei verschiedenen Phosphorsäuren, in denen gleiche Mengen trockener Phosphorsäuren und Wassers enthalten sind, hinsichtlich ihrer Leitungs- und Electrolysationsver-

hältniſſe Verſchiedenheiten zeigen, oder ob ſie in den erwähnten Beziehungen vollkommen gleich ſich verhalten. Da dieſer Gegenſtand von nicht ganz geringer theoretiſcher Wichtigkeit iſt, ſo werde ich, ſobald mir hiezu die nöthige Muſe zu Theil wird, nicht verſäumen, denſelben auf experimentellem Wege ins Klare zu ſetzen.

Das von Daniell erhaltene Reſultat, gemäß welchem an der poſitiven Electrode auf vier Miſchungsgewichte Sauerſtoffes auch ungefähr ein Miſchungsgewicht Phosphorſäure ſich ausſcheidet, iſt von demjenigen nicht ſehr weit entfernt, das man erhalten müßte, würde die Säure $\dddot{Ph} + H_3$ in $\dddot{Ph}$ und drei Miſchungsgewichte Waſſerſtoffes zerlegt; denn in dieſem Falle müßten an der poſitiven Electrode drei Miſchungsgewichte Sauerſtoffes auf ſekundärem Wege, d. h. durch die Vereinigung von $\dddot{Ph}$ mit drei Miſchungsgewichten Waſſerſtoffes aus dem Waſſer ausgeſchieden werden, und würde ſich ein Miſchungsgewichte von $\dddot{Ph} + H_3$ an der Anode wieder bilden. Mit welcher Art von Phosphorſäure Daniell ſeine electrolytiſchen Verſuche angeſtellt hat, iſt von dieſem Chemiker nicht angegeben worden.

Ohne Zweifel erhöht die Salpeterſäure das Leitungsvermögen des Waſſers in ähnlicher Weiſe, in der dieß die Schwefelſäure und Phosphorſäure thun; d. h. es iſt wahrſcheinlich, daß jene Säure $\ddot{N}$ mit Waſſer ebenfalls eine oder mehrere Waſſerſtoffſäuren electrolytiſcher Natur bildet, und daß es nicht das Waſſer, ſondern die letztern ſind, welche unmittelbar electrolyſirt werden, wenn der Strom durch wäſſerige Löſungen der fraglichen Säure geht.

So weit wir die Leitungsverhältniſſe der verſchiedenen Gemiſche der Salpeterſäure mit Waſſer kennen, iſt es nicht die Säure $\dddot{N} + \dot{H}$, welche den Strom am beſten leitet, ſondern es iſt dieß eine Verbindung, in der mehrere Miſchungsgewichte Waſſers enthalten ſind.

Täuſche ich mich nicht, ſo nehmen die Phyſiker an, daß eine Salpeterſäure, die aus $\dddot{N} + 5\dot{H}$ zuſammengeſetzt iſt, beſſer leitet, als jedes andere Gemiſch. Wenn dieſe Annahme richtig iſt, ſo würde diejenige Säure auch der beſte Leiter ſeyn, welche die größte chemiſche Beſtändigkeit beſitzt, und gemäß den oben entwickelten Anſichten müßten wir dieſelbe betrachten als zuſammengeſetzt aus dem Radikal $\ddddot{N}$ und fünf Miſchungsgewichten Waſſerſtoffes.

Wird eine ſo zuſammengeſetzte Säure der Electrolyſe unterworfen, ſo entwickelt ſich bekanntlich an der negativen Electrode kein Waſſerſtoff, und wird die Flüſſigkeit in ſalpetrichte Säure umgewandelt. Ob nun gleich die bisherige Annahme der Phyſiker, daß unter dieſen Umſtänden nur das Waſſer zerlegt und durch deſſen Waſſerſtoff die Salpeterſäure auf ſekundärem Wege desoxidirt würde, begründet zu ſeyn und die fragliche Thatſache befriedigend zu erklären ſcheint, ſo habe ich doch Gründe zu vermuthen, daß die in Rede ſtehende Erſcheinung nicht ſo einfach verläuft, und daß bei der Electrolyſe der etwas konzentrirten Salpeterſäure ſekundäre Reactionen von ziemlich verwickelter Art ſtatt finden. Ich hoffe über dieſe Vorgänge ſpäter Genaueres angeben zu können; für jetzt will ich nur noch bemerken, daß die Zerſetzungsweiſe der fünffach gewäſſerten Salpeterſäure durch den Umſtand viel einfacher wird, daß man dieſelbe mit einer

merklichen Menge Waſſers verdünnt. Wahrſcheinlich zerfällt ſie in dieſem Falle bei der Electrolyſe zunächſt in $\dddot{N}$ und 5 H und nimmt das $\dddot{N}$, welches an der Anode erſcheint, 5 H aus dem vorhandenen Waſſer auf und ſetzt durch dieſe ſecundäre Reaction 5 O in Freiheit.

Kommen wir nun zur Erörterung des Einfluſſes, welchen alkaliſche Salzbaſen, namentlich aber das Kali, auf das Leitungsvermögen oder die Electrolyſirbarkeit des Waſſers ausüben.

Da waſſerfreies geſchmolzenes Kaliumoxid den Strom beſſer leitet, leichter ſich electrolyſirt, als dieß das reine Waſſer thut; ſo iſt auch zu vermuthen, daß jenes vorzugsweiſe electrolyſirt werde, wenn man auf ein aus Kali und Waſſer beſtehendes Gemiſch den Strom einer Säule wirken läßt. So viel ich weiß, leitet das geſchmolzene Kalihydrat den Strom beſſer, als das waſſerfreie Oxid, und ziemlich leicht geht auch der Strom durch wäſſerige Löſungen der fraglichen Baſis.

Wenn nun nach Daniell auf ein Miſchungsgewicht Kali auch ungefähr vier Miſchungsgewichte Waſſerſtoffes an der negativen Electrode ſich ausſcheiden, ſo finden wir uns, der weiter oben angeführten Gründe halber, nicht geneigt, dieſe Thatſache durch die Annahme zu erklären, daß auf ein Miſchungsgewicht Kali drei Miſchungsgewichte Waſſers durch Electrolyſe, und ein Miſchungsgewicht Waſſers auf ſekundärem Wege, nämlich durch die Einwirkung des Kaliums auf dieſe Flüſſigkeit, zerlegt werden. In Uebereinſtimmung mit den vorhin entwickelten Anſichten ſuchen wir das Daniell'ſche Reſultat abzuleiten aus eigenthümlichen electroly-

tiſchen Verbindungen, die einerſeits aus Kalium und Waſſerſtoff, anderſeits aus Sauerſtoff zuſammengeſetzt ſind.

Wenn ich mich nicht irre, nehmen die zwei Chemiker innigere Verbindungen des Kali mit dem Waſſer an: das gewöhnliche Kalihydrat $\dot{K} + \dot{H}$ und die Kryſtalle, welche man aus einer conzentrirten Kalilöſung erhält und fünffach gewäſſertes Kali $\dot{K} + 5\dot{H}$ ſind. Um nun die eleetrolytiſchen Reſultate genügend erklären zu können, ſcheint es mir, als ob angenommen werden müſſe, daß es eigentlich keine Kalihydrate gebe, und dasjenige, was man bisher als ſolche betrachtete, als Oxide eines Doppelradikales anzuſehen ſei. Dieſer Anſicht gemäß würde $\dot{K} + \dot{H} = KH + O_2$ und $\dot{K} + 5\dot{H} = KH_5 + O_6$ ſeyn. Befände ſich das eine oder das andere dieſer Hydrate in Waſſer gelöst, ſo hätte man eine ſolche Löſung als ein Gemiſch zu betrachten, zuſammengeſetzt aus $KH_5 + O_6$ und $x\dot{H}$, und würde beim Durchgang des Stromes durch eine derartige Flüſſigkeit vorzugsweiſe $KH_5 + O_6$ eleetrolyſirt werden. Angenommen dieſe Anſicht wäre gegründet, ſo folgte hieraus, daß bei der Eleetrolyſe der Kalilöſung auf ein Miſchungsgewicht Kaliums und fünf Miſchungsgewichte Waſſerſtoffes an der negativen — ſechs Miſchungsgewichte Sauerſtoffes an der poſitiven Eleetrode ausgeſchieden werden müßten. Verſteht ſich von ſelbſt, daß das Kalium im Augenblicke ſeines Freiwerdens mit dem Sauerſtoffe des benachbarten Waſſers ſich vereinigt, und aus dieſem ein weiteres Miſchungsgewicht Waſſerſtoffes gasförmig abtrennte. Das Endergebniß der Eleetrolyſe der Kalilöſung müßte alſo ſeyn: Anhäufung von einem Miſchungs-

gewichte Kali und Entbindung von ſechs Miſchungsgewichten Waſſerſtoffes an der negativen — auf ſechs Miſchungsgewichte Sauerſtoffes entwickelt an der poſitiven Electrode.

Dieſes durch die fragliche Hypotheſe berechnete Reſultat ſtimmt nun mit den von Daniell erhaltenen Ergebniſſen nicht ganz überein; allein immer noch wäre es möglich, daß die Differenz von einem Beobachtungsfehler herrührte.

Die Annahme von Oxiden mit einem Doppelradikal dürfte wohl bei der Mehrheit der Chemiker wenig Eingang finden, da bis jetzt derartige Verbindungen wenig oder nicht bekannt ſind. Täuſche ich mich nicht, ſo können manche Metalloxide Verbindungen unter einander eingehen, die denjenigen ähnlich ſind, welche die Metalloxide mit Waſſer zu bilden vermögen.

So z. B. vereiniget ſich Kali mit Natron, Kali mit Zinkoxid u. ſ. w. in ſtöchiometriſchen Verhältniſſen übereinſtimmend mit denen, nach welchen ſich Kali mit Waſſer verbindet.

Wenn wir nun $\dot{K} + \dot{H}$ als $KH + O_2$ anſehen, ſo dürfen wir auch $\dot{K} + \dot{N}a$ oder $\dot{K} + \dot{Z}$ als $KNa + O_2$ und $KZ + O_2$ betrachten. Es iſt nicht unmöglich, daß bei genauerer Nachforſchung noch andere ähnliche Verbindungen entdeckt werden, und daß es vielleicht eben ſo viele Doppeloxide als Metalloxidhydrate giebt.

Letztere mit den metalliſchen Doppeloxiden zuſammenzuſtellen, heißt aber in der That nicht viel weniger, als anzunehmen: daß der Waſſerſtoff metalliſcher Natur ſei.

So weit wir nun die phyſikaliſchen Eigenſchaften dieſes Elementes kennen, unterſcheidet ſich dasſelbe allerdings mächtig

von allen uns bekannten Metallen und scheint es mit diesen nicht das Geringste gemein zu haben.

Was dagegen das chemische Verhalten des Wasserstoffes gegen eine Reihe von Körpern betrifft, so zeigt derselbe eine große Uebereinstimmung mit vielen Stoffen, über deren metallische Natur nicht der allergeringste Zweifel obwaltet.

Der Wasserstoff kann in vielen Fällen für metallische Elemente geradezu „viciiren“ oder vollkommen den Ersatzstoff bilden. Dieß ist der Fall in Bezug auf einfache Salzbilder sowohl, als auf zusammengesetzte.

Aus einer Reihe von Wasserstoffverbindungen treiben entweder schon bei gewöhnlicher oder doch bei erhöhter Temperatur nicht wenige Metalle den Wasserstoff aus und gehen mit den Substanzen, an welche letzterer gebunden war, chemische Verbindungen ein.

So zerlegen viele Metalle das Wasser und die Wasserstoffsäuren, indem jene mit dem sogenannten negativen Elemente dieser Verbindungen zusammentreten und neue Körper bilden, in welchen die fraglichen Metalle den Wasserstoff durch eine gleiche Anzahl von Mischungsgewichten ersetzen.

Aus Chlorwasserstoff-, Oxysulphionwasserstoffsäure u. s. w. trennt ein Mischungsgewicht Zink auch ein Mischungsgewicht Wasserstoffes ab, und in gegebenen Fällen scheidet auch ein Mischungsgewicht Wasserstoffgases auch ein Mischungsgewicht Metall aus dessen Verbindung mit einem einfachen oder zusammengesetzten Salzbilder ab.

Dieses chemische Verhalten des Wasserstoffes stellt denselben, wie dieß manchen Naturforschern nicht entgangen ist, den Metallen so nahe, daß die Hypothese: dieses Element

sei metallischer Natur, nicht so gewagt ist, als es auf den ersten Anblick zu seyn scheint.

Wenn nun die Annahme der Existenz von Doppelmetallen, welche sich gegen gewisse Körper als ein einfaches verhalten, allerdings etwas kühn ist und deren Richtigkeit direct nicht bewiesen werden kann, so fehlt es auf dem Gebiete der Chemie doch nicht an Thatsachen, welche darthun, daß gewisse zusammengesetzte Substanzen, was deren chemisches Verhalten betrifft, Elementarstoffen sehr stark gleichen.

Cyan z. B. ist dem Chlor, Brom, Jod und Fluor ziemlich ähnlich, und die organische Chemie liefert uns viele Beispiele von binären und ternären Verbindungen, welche sich wie einfache Stoffe verhalten.

Sollten derartige Thatsachen nicht ein Analogon seyn für die hypothetischen metallischen Doppelradikale? Ich wenigstens sehe nicht ein, warum zwei Metalle in gewissen Fällen nicht eben so gut, als Stick- und Kohlenstoff, eine zusammengesetzte Materie bilden könnten, die sich gegen gewisse andere Stoffe so verhielte, wie z. B. Cyan gegen Kalium u. s. w.

Manche Legirung dürften vielleicht als solche metallische Doppelradikale angesehen werden, wie z. B. gewisse Verbindungen des Kaliums mit dem Natrium, dem Zink und dem Zinn.

Da Kaliumoxid und Wasser im Kalihydrat so außerordentlich innig zusammenhängen, daß sie selbst durch den größten Hitzgrad nicht von einander getrennt werden können, so müßte der chemische Antogonismus oder die Affinität zwischen beiden Körpern bedeutend seyn, wenn sich dieselben als Wasser und Kaliumoxid im Hydrate befänden.

Die chemiſche Natur beider Subſtanzen iſt aber ſo, daß ein derartiger Gegenſatz äußerſt auffallend und räthſelhaft erſcheinen muß, und eben ſo ſonderbar muß uns eine chemiſche Verbindung inniger Art zwiſchen Kali und Natron, Kali und Zinkoxid vorkommen; denn zwei ähnlichere Körper, als Kali und Natron dieß ſind, kann es wohl nicht geben; und auch Kali und Zinkoxid ſtehen nicht ſo weit aus einander, um uns das Beſtehen eines ausgeſprochenen chemiſchen Antagonismus zwiſchen denſelben vermuthen zu laſſen. Das chemiſche Verhalten der genannten Verbindungen ſtimmt nun nach meiner Meinung mit der Anſicht, daß ſie Oxide von metalliſchen Doppelradikalen ſeien, viel beſſer zuſammen, als mit der Hypotheſe, gemäß welcher z. B. im Kalihydrat das Waſſer als ſolches vorhanden iſt, und in den erwähnten Doppeloxiden Kali und Natron, Kali und Zinkoxid als ſolche exiſtiren.

Die zahlreiche Klaſſe von Salzen, die zwei verſchiedene Salzbaſen und die gleiche Säure enthalten, dürfte vielleicht auch zu Gunſten der Hypotheſe von Doppelradikalen ſprechen, und es wahrſcheinlich machen, daß z. B. das doppelſchwefelſaure Kali $= 2\overset{\cdots\cdot}{S} + KH$, der Dolomit $= 2\overset{\cdot\cdot\cdot}{C} + Ca\,Mg$ u. ſ. w. wäre. Denn während wir ſehr leicht begreifen können, daß das Doppelatom von Oxyſulphion $(2\overset{\cdots\cdot}{S})$ und das Doppelradikal KH, oder das Doppelatom von Oxycarbion $(2\overset{\cdot\cdot\cdot}{C})$ und das Doppelradikal $Ca\,Mg$ in einem entſchiedenen chemiſchen Gegenſatz zu einander ſtehen, wird es uns ſchwer einzuſehen, wie gewäſſerte Schwefelſäure und einfach ſchwefelſaures Kali, d. h. Oxyſulphionwaſſerſtoff und Oxyſulphionkalium, oder auch wie kohlenſaures Kali und kohlenſaure

Bittererde, d. h. Oxycarbionealcium und Oxycarbionmagnium die gleichen chemischen Rollen gegen einander zu spielen vermöchten.

Indem wir uns von bekannten electrolytischen Thatsachen leiten lassen, muß die eben entwickelte Hypothese über die Zusammensetzung mancher Doppelsalze, nach meinem Dafürhalten wenigstens, einleuchtender und genügender erscheinen, als die Ansichten, welche bis jetzt noch über den fraglichen Gegenstand herrschen.

Wie es sich aber auch hiemit verhalten mag, so viel dürfte jedenfalls aus voranstehender Erörterung erhellen, daß die Chemiker, wollen sie über die Konstitution der zusammengesetzten Körper Aufschlüsse erhalten, die electrolytischen Erscheinungen ihrer ganzen Aufmerksamkeit würdigen müssen, und daß die Thatsachen, welche der Voltaismus uns liefert, an Wichtigkeit für die theoretische Chemie die meisten andern Phenomensreihen übertreffen.

Es bleibt uns jetzt noch übrig, die Electrolyse der in Wasser gelösten Sauerstoffsalze zu besprechen und Vergleichungen anzustellen zwischen dem electrolytischen Verhalten dieser Verbindungen mit demjenigen der Haloidsalze.

Läßt man durch die conzentrirte wässerige Lösung eines einfachsauern Sauerstoffsalzes mit alkalischer Basis, z. B. also durch eine Glaubersalzlösung, den Strom einer Säule gehen, und leitet man den letztern zu gleicher Zeit durch verdünnte Schwefelsäure, so entwickelt sich, nach den oben erwähnten Erfahrungen Daniells, an den Electroden, die in die genannte Salzlösung tauchen, gerade so viel Säure und Wasserstoffgas, als von diesen Gasen an den Electroden entbunden wird, die mit der verdünnten Schwefelsäure in Berührung

ſtehen; ſo daß es das Ausſehen hat, als ſeien in beiden Flüſſigkeiten gleiche Mengen Waſſers electrolyſirt worden.

In der Salzlöſung tritt jedoch auf ein Miſchungsgewicht Waſſerſtoffes noch ein Miſchungsgewicht Natrons an der negativen Electrode auf. Aus dieſer Thatſache ſcheint ſich zu ergeben, daß der Strom in der Salzlöſung eine größere chemiſche Wirkſamkeit habe, als er ſie in der verdünnten Schwefelſäure zeigt; indem durch denſelben in erſterer Flüſſigkeit außer einem Miſchungsgewichte Waſſers auch noch ein Miſchungsgewicht Salzes zerlegt wird.

Um einer Folgerung, die mit dem Faraday'ſchen Geſetze in offenbarem Widerſpruche ſteht, auszuweichen, und die fragliche Thatſache mit dem erwähnten Geſetze in Uebereinſtimmung zu bringen, hat Daniell die Hypotheſe Davy's über die Zuſammenſetzung der Salze zu Hülfe genommen und aus ihr das erhaltene electrolytiſche Reſultat allerdings genügend erklärt.

Indem man annimmt, daß z. B. das Glauberſalz $= \dddot{S} + Na$ ſei, in welchem $\dddot{S}$ die Rolle des Aniones und Na diejenige des Kathiones ſpiele, und daß $\dddot{S} + Na$ ein electrolytiſches Equivalent von $O + H$ ausmache, ſo muß dem Faraday'ſchen Geſetze gemäß ein Strom, der das eine Mal durch $\dddot{S} + Na$, das andere Mal durch $O + H$ geht, von beiden Elektrolyten ein Miſchungsgewicht zerlegen.

Da nun in der concentrirteren Salzlöſung der Strom nur auf $\dddot{S} + Na$ wirkt, ſo muß an der negativen Electrode ein Miſchungsgewicht Natrium auftreten, während an der poſitiven Electrode ein Miſchungsgewicht Oxyſulphion ſich

ausscheidet. Das Natrium aber, sich sofort auf Kosten des Wassers der Lösung oxidirend, wird ein Mischungsgewicht Natron bilden, und ein Mischungsgewicht Wasserstoff in Freiheit setzen; eben so wird das Oxysulphion mit einem Mischungsgewichte Wasserstoffes des Wassers der Flüssigkeit sich verbinden, Oxysulphionwasserstoffsäure bilden und ein Mischungsgewicht Sauerstoffes ausscheiden.

Die aus der Salzlösung entwickelten Wasserelemente sind daher, unserer Hypothese zufolge, secundäre Zersetzungseducte, d. h. durch rein chemische Mittel aus dem Wasser geschieden, und als solche müssen auch angesehen werden sowohl die Säure, die an der positiven Electrode auftritt, wie auch das Natron, welches an der negativen erscheint. Es böte somit die Electrolyse des schwefelsauern Natrons und ähnlicher Salze den eigenthümlichen Fall dar, in welchem alle an den Electroden auftretenden Substanzen secundäre Producte und Educte wären.

Was das electrolytische Resultat betrifft, das man mit der besagten verdünnten Schwefelsäure erhält, so wird dasselbe in völlige Uebereinstimmung gebracht mit demjenigen, das die Glaubersalzlösung liefert, wenn man annimmt, daß die verdünnte Schwefelsäure eine Lösung vierfach gewässerter Schwefelsäure in Wasser oder eigentlich $\dddot{S} + H_4$ und ein Mischungsgewicht dieser Verbindung vier electrolytischen Equivalenten, also $4\,(\dddot{S} + Na)$ oder $4\,(O + H)$ gleich sei; denn es begreift sich leicht, daß unter solchen Umständen die Menge des Knallgases, welches derselbe Strom aus der Glaubersalzlösung und aus der verdünnten Schwefelsäure abscheidet, gleich seyn muß, und daß in dem einen Falle ein

Mischungsgewicht sogenannter Schwefelsäure, in dem andern Falle nur ein Mischungsgewicht der gleichen Verbindung an den positiven Electroden sich ansammeln kann.

Es versteht sich von selbst, daß wenn der gleiche Strom das eine Mal, anstatt durch verdünnte Schwefelsäure, durch reines Wasser, das andere Mal durch eine Glaubersalzlösung gienge, unter diesen Umständen auch ein Mischungsgewicht des Salzes und ein Mischungsgewicht Wassers in besagter Lösung und im reinen Wasser nur ein Mischungsgewicht dieser letztern Verbindung zersetzt würde.

Wird statt der wässerigen Lösung eines einfach sauren Sauerstoffsalzes mit alkalischer Basis die concentrirte Lösung eines Haloidsalzes mit alkalischem Radikal, z. B. diejenige des Chlornatriums, der Einwirkung des Stromes unterworfen, so erhält man auf ein Mischungsgewicht Chlores an der positiven Electrode entbunden, ein Mischungsgewicht Wasserstoffes und ein Mischungsgewicht Natrons an der negativen Electrode ausgeschieden.

Aus diesem Resultat erhellt, daß in dem vorliegenden Falle der Strom nur auf das Chlornatrium wirkt, daß das unmittelbare Ergebniß der Electrolyse die Ausscheidung von Chlor an der Anode und von Natrium an der Kathode ist, und daß der an letzterer auftretende Wasserstoff und das Natron ein secundäres Educt und Product sind.

Nach den vorangegangenen Erörterungen ist es völlig unnöthig, die Uebereinstimmung nachzuweisen, welche zwischen der Electrolyse eines einfach sauren Sauerstoffsalzes mit alkalischer Basis und derjenigen eines Haloidsalzes mit alkalisch-metallischem Radikal statt findet, falls man nämlich die Richtigkeit der von Davy über die Constitution der

Sauerſtoffſalze aufgeſtellten Hypotheſe anerkennt. Dieſe ſchöne Uebereinſtimmung aber ſcheint mir umgekehrt ſelbſt wieder ein Umſtand zu ſeyn, der ſtark zu Gunſten der fraglichen Anſicht ſpricht.

Wenn Kochſalz und ähnliche electrolytiſche Verbindungen in verhältnißmäßig viel Waſſer gelöst werden, ſo entwickelt ſich an der poſitiven Electrode außer Chlor auch noch Sauerſtoff, und tritt an der negativen Electrode auf ein Miſchungsgewicht Baſis etwas mehr als ein Miſchungsgewicht Waſſerſtoffgaſes auf. Dieſe Thatſache beweist, daß bei einem gewiſſen Verdünnungszuſtande außer dem Haloidſalze auch noch Waſſer electrolyſirt wird. Ob verdünnte Löſungen von Sauerſtoffſalzen ein ähnliches Verhalten zeigen, ob alſo in denſelben z. B. auf ein Miſchungsgewicht Baſis mehr als ein Miſchungsgewicht Waſſerſtoffgaſes an der negativen Electrode ausgeſchieden wird, iſt bis jetzt meines Wiſſens durch Verſuche noch nicht nachgewieſen worden; ich zweifle indeſſen kaum daran, daß genaue analytiſche Unterſuchungen auch in dieſer Beziehung eine vollkommene Uebereinſtimmung des Verhaltens der Löſungen beider Salzarten darthun werden.

Wäſſerige und concentrirte Löſungen einfach ſaurer Sauerſtoffſalze mit ſchweren Metalloxiden werden ſo electrolyſirt, daß an der poſitiven Electrode auf ein Miſchungsgewicht Säure ein Miſchungsgewicht Sauerſtoffes und an der negativen Electrode nur ein Miſchungsgewicht Metalles und keine Spur von Waſſerſtoffgas ausgeſchieden wird, falls nämlich der Strom, der durch die electrolytiſche Flüſſigkeit geht, nicht zu kräftig iſt. Hieraus ergiebt ſich, daß der Strom unter den angegebenen Umſtänden nur auf das Metallſalz, nicht aber auch auf das Löſungswaſſer einen electrolytiſchen Einfluß ausübt.

Iſt die Auflöſung z. B. Kupfervitriol, und betrachten wir dieſes Salz als $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{S} + Cu$, ſo würde, unſerer Anſicht gemäß, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{S}$ das Anion und Cu das Kathion der Verbindung ſeyn. Bei der Electrolyſe müßte ſich alſo an der poſitiven Electrode $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{S}$ ausſcheiden und durch letzteres ein Miſchungsgewicht Sauerſtoffes aus dem Waſſer abgetrennt werden, während an der Kathode ein Miſchungsgewicht Kupfers aufträte.

Dieſer Betrachtungsweiſe zufolge wäre daher der Sauerſtoff, der unter dieſen Umſtänden an der Anode erſcheint, als ein ſecundäres Product, die an der gleichen Electrode auftretende Schwefelſäure als ein ſecundäres Product, und das an der negativen Electrode ausgeſchiedene Kupfer als die einzige Materie anzuſehen, die als Jon unmittelbar aus der electrolytiſchen Flüſſigkeit abgetrennt wird.

Sobald ein merklicher Ueberſchuß an Säure in der Löſung des fraglichen Kupferſalzes vorhanden iſt, ſieht man an der negativen Electrode außer dem Kupfer auch noch Waſſerſtoffgas ſich ausſcheiden, und zwar von letzterm um ſo mehr, je ſtärker die Säure über das Salz vorwaltet. Die Waſſerſtoffgasentwicklung, die unter den erwähnten Umſtänden eintritt, wird aus folgender Betrachtung leicht verſtändlich:

Enthält das Waſſer außer dem Kupfervitriole auch noch Schwefelſäure gelöst, ſo befinden ſich in einer ſolchen Flüſſigkeit drei Electrolyten: $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{S} + Cu$, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{S} + H$, oder wenn man lieber will, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{S} + H_4$ und $O + H$; die beiden erſten Electrolyten ſind viel leichter zerſetzbar, als es der letztere iſt, und werden daher auch durch den Strom eher electrolyſirt, als das Waſſer. Wird die Menge des Waſſers im Verhältniß

zu derjenigen der beiden andern Electrolyten sehr bedeutend seyn, so ist es wahrscheinlich, daß in einem solchen Falle auch das Wasser eine Electrolyse erleidet.

Unterwirft man in Wasser gelöstes einfaches Chlorkupfer der Einwirkung eines Stromes, so wird dieses Haloidsalz allein in seine Bestandtheile zerlegt, da nur Chlor an der positiven und nur Kupfer an der negativen Electrode erscheint. Enthält aber die fragliche Lösung außer dem Chlorkupfer auch noch freie Chlorwasserstoff- oder irgend eine Sauerstoffsäure, so scheidet sich an der Kathode neben dem Kupfer auch noch Wasserstoffgas aus, während an der Anode entweder mehr als ein Mischungsgewicht Chlores erscheint auf ein Mischungsgewicht Kupfers, an der Kathode ausgeschieden, oder an jener Electrode außer dem Chlor auch noch Sauerstoffgas entwickelt wird. Versteht sich von selbst, daß in dem letztern Falle um die positive Electrode auch noch die Sauerstoffsäure sich anhäuft.

Wie man leicht einsieht, sind diese Thatsachen ebenfalls wieder so, daß sie die größte Aehnlichkeit zeigen zwischen dem electrolytischen Verhalten der Sauerstoffsalze und demjenigen der Haloidsalze; und diese Uebereinstimmung des Verhaltens dürfte als ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Ansicht betrachtet werden, gemäß welcher die Sauerstoffsalze den Haloidsalzen ähnlich zusammengesetzt sind, und welcher zufolge die Anwesenheit von derartigen Verbindungen in Wasser an und für sich die Leitungsfähigkeit oder die Electrolysirbarkeit dieser Flüssigkeit nicht erhöhet.

Um unserer Ansicht über die Rolle, welche das Wasser am häufigsten in Säuren- und Salzlösungen spielt, einen möglichst kurzen und verständlichen Ausdruck zu geben, be-

merken wir hier, daß unſers Dafürhaltens dieſe Rolle einzig darin beſteht, die fraglichen Verbindungen in denjenigen Zuſammenhangszuſtand zu bringen, der für ihre eleetrolytiſche Zerſetzung eine unerläßliche Bedingung iſt, d. h. die erwähnten eleetrolytiſchen Körper aus dem feſten oder luftigen Zuſtand in den flüſſigen zu verſetzen.

Was die ſeeundären chemiſchen Reſultate betrifft, die man bei der Eleetrolyſe der Metallſalze erhält, ſo richten ſich dieſelben hauptſächlich nach der Natur des in ſalzigen Elektrolyten enthaltenen Radikales, d. h. nach der Fähigkeit deſſelben, Hyperoxide zu bilden.

Werden z. B. lösliche Blei-, Mangan- oder Silberſalze in Anwendung gebracht, ſo bilden ſich bei ihrer Eleetrolyſe an der poſitiven Eleetrode immer Hyperoxide auf ſeeundärem Wege, dadurch nämlich, daß der ebenfalls auf ſeeundäre Weiſe an der Anode ausgeſchiedene Sauerſtoff mit dem metalliſchen Radikal des Salzes ſich vereiniget, und den mit jenem verbundenem Salzbilder abtrennt. Dieſer zuſammengeſetzte Salzbilder z. B. $\dot{\dot{S}}$ wirkt ſeinerſeits wieder zerſetzend auf das ihm benachbarte Waſſer ein, verbindet ſich mit dem Waſſerſtoffe dieſes Waſſers, und ſetzt den Sauerſtoff in Freiheit. Daher kommt es auch wahrſcheinlich, daß während der Bildung des Hyperoxides immer etwas Sauerſtoff an der poſitiven Eleetrode ſich entbindet.

Ob in dem Falle, wo in der Löſung, neben dem metalliſchen Sauerſtoff- oder dem entſprechenden Haloidſalz, auch noch eine Sauerſtoff- oder Waſſerſtoffſäure ſich befindet, ein Theil des unter dieſen Umſtänden auf eleetrolytiſchem Wege ſich ausſcheidenden Waſſerſtoffes auf einen Theil des Metall-

salzes sich wirft und die Ausscheidung des Radikales veranlaßt, ist noch keine erwiesene und außer Zweifel gestellte Thatsache, obgleich von den meisten Physikern angenommen wird, daß dem so sei.

Um diese Frage zu entscheiden, ist vor Allem erforderlich, daß genaue analytische Versuche angestellt werden, Behufs der Ermittelung des Verhältnisses, in welchem die Stoffe an den Electroden sich ausscheiden.

Zeigte der Versuch, daß z. B. aus einer mit Chlorwasserstoffsäure versetzten wässerigen Lösung von einfach Chlorkupfer zwei Mischungsgewichte Chlores an der positiven Electrode auftreten, während an der Kathode auf ein Mischungsgewicht Kupfers auch ein Mischungsgewicht Wasserstoffes abgeschieden würde, so bewiese ein derartiges Ergebniß, daß kein Wasserstoff zur Reduction des Kupfersalzes verwendet und direkt ein Mischungsgewicht Chlorkupfers und ein Mischungsgewicht Salzsäure zersetzt worden wäre. Fiele aber das analytische Resultat so aus, daß auf anderthalb Mischungsgewicht Kupfers z. B. nur ein halbes Mischungsgewicht Wasserstoffes zu stehen käme, so müßte wohl hieraus der Schluß gezogen werden, daß das fehlende halbe Mischungsgewicht Wasserstoffes zur Zersetzung eines halben Mischungsgewichtes einfach Chlorkupfers verbraucht worden wäre.

Dergleichen genaue electrolytische Analysen fehlen uns leider noch gänzlich, weßhalb wir auch, so lange dieß der Fall ist, über die meisten chemischen Vorgänge, welche bei der electrochemischen Zersetzung der Körper statt finden, noch sehr im Ungewissen sind, und in vielen Fällen unser Wissen nicht weit über die bloße Vermuthung hinausreicht.

Es wäre daher sehr zu wünschen, daß Untersuchungen dieser Art, die allerdings viel Zeit kosten, sollen dieselben so seyn, daß aus denselben zuverläßige Resultate gewonnen werden können, von jüngern Chemikern unternommen würden. Dieselben dürften sich für versichert halten, daß sie durch derartige Arbeiten der Wissenschaft Dienste leisteten, nicht minder groß und wichtig, als der Gewinn ist, welcher der Chemie aus der gewöhnlichen Analyse organischer und unorganischer Verbindungen erwächst.

Ich kann nicht umhin, schließlich noch einige Bemerkungen zu machen, die mir am rechten Ort und an der Zeit zu seyn scheinen, wenn sie auch nicht unmittelbar auf die Gegenstände sich beziehen, die uns bisher beschäftiget haben.

Wie der Physiker nicht selten dem Chemiker werthvolle Hülfsmittel für die Erweiterung seiner Wissenschaft in die Hände zu geben vermag, so ist dieser auch häufig im Falle, der Physik wichtige Dienste leisten zu können.

Da, wo die Gebiete beider Wissenschaften nicht nur sehr nahe an einander grenzen, sondern eigentlich zusammenfallen, ist sicherlich das Feld der electrolytischen Erscheinungen; dasselbe gehört der Chemie eben so gut an, als die Physik darauf einen Anspruch zu machen berechtiget ist. Auf diesem Gebiete sollten sich daher auch die Pfleger beider Wissenschaften viel häufiger begegnen, eifriger einander in die Hände arbeiten, als dieß bisher der Fall gewesen ist.

Dadurch, daß man in neuerer Zeit es versucht hat, verschiedene, aber in enger Verbindung stehende Gegenstände der Naturforschung gemeinschaftlich zu bearbeiten, sind Resulte für die Wissenschaft gewonnen worden, viel bedeutender,

als ſie es geweſen ſeyn würden, wären die gleichen, ja noch größern Mittel vereinzelt und zerſplittert für dieſelben Zwecke verwendet worden.

Wie jetzt der Grundſatz der Vergeſellſchaftung im Gewerbs-, Handels- und Staatsleben wahre Wunder ſchafft, und die rieſenhafteſten Aufgaben löst, ſo muß auch, ich bin deſſen völlig überzeugt, der gleiche Grundſatz, auf wiſſenſchaftliche Unternehmungen angewendet, zu großen Ergebniſſen führen.

In dem magnetiſchen Verein, der ſich über die ganze Erde ausbreitet, und deſſen Arbeiten ſchon ſo ſchöne Reſultate geliefert, haben wir bereits ein Beiſpiel von der Wirkſamkeit eines ſolchen Prinzipes auf wiſſenſchaftlichem Gebiete. Das Laboratorium in Gießen zeigt gleichfalls, was einzelne Kräfte zu leiſten vermögen, wenn zweckmäßig verbunden und verwendet für die Löſung wichtiger und allgemeiner Aufgaben der Wiſſenſchaft.

Ueber die Urſache

der

hydroelectriſchen Ströme.

Ueber die Urſache

der

hydroelectriſchen Ströme.

Für eine große Anzahl von Phyſikern iſt es eine ſo gut als entſchiedene Sache, daß der Quell der hydroelectriſchen Ströme nicht im bloßen Contacte heterogener Subſtanzen liege, ſondern daß derſelbe in einer chemiſchen Wechſelwirkung zwiſchen verſchiedenen mit einander in Berührung ſtehenden Materien zu ſuchen ſei; mit andern Worten, daß die chemiſche Anziehung als die electromotoriſche Kraft unſerer Säulen und Ketten betrachtet werden müſſe.

Ich ſelbſt, wie dieß ſchon bei vielen Anläßen ausgeſprochen worden iſt, theile eine ſolche Anſicht ganz und gar und bin der Meinung, daß alle die Gründe, welche in der neueſten Zeit gegen den chemiſchen Urſprung der Volta'ſchen Electricität wieder geltend gemacht worden ſind, das nicht bewieſen haben, was ſie beweiſen ſollten, und daß durch ſie die Contactshypotheſe nichts weniger als an Wahrſcheinlichkeit gewonnen hat. — Wenn ich mich aber auch für über-

zeugt halte, daß die chemiſche Anziehungskraft und der hydroelectriſche Strom in dem Verhältniſſe von Urſache und Wirkung zu einander ſtehen, ſo theile ich deßhalb doch die von de la Rive, Becquerel und in neueſter Zeit auch von Faraday aufgeſtellte Anſicht nicht, gemäß welcher nämlich eines der Metalle, welche in die Conſtruktion einer hydroelectriſchen Kette eingehen, von der dabei in Anwendung gebrachten Flüſſigkeit chemiſch angegriffen werden muß, vor ſtattgefundener Schließung der Kette, damit dieſe wirkſam ſei, oder einen Strom zu erregen vermöge.

Dieſe Behauptung, ausgeſprochen von den ausgezeichnetſten und verdienſtvollſten Vertheidigern der chemiſchen Theorie des Galvanismus, iſt es wohl vorzugsweiſe geweſen, welche auf Seite der Contactiſten ſo vielen Widerſpruch hervorgerufen und weſentlich dazu beigetragen hat, den Streit über den Urſprung der Volta'ſchen Electricität ſo ſehr in die Länge zu ziehen, und eine Verſtändigung über dieſen Punkt zwiſchen den Phyſikern bis auf den gegenwärtigen Augenblick zu verhindern.

In der That, indem an die Spitze der chemiſchen Theorie der allgemeine Satz geſtellt wurde: es müſſe ein wirklicher chemiſcher Akt zwiſchen einigen Theilen der offenen Kette ſtattfinden, wenn in der geſchloſſenen ein Strom auftreten ſoll, gab man den Vertheidigern der Volta'ſchen Contactstheorie eine ſtarke Waffe in die Hand; denn nichts war leichter, als eine große Zahl von Fällen aufzufinden, in welchen die erwähnte Bedingung nicht erfüllt iſt, und dennoch ein Strom zum Vorſchein kommt.

Luftfreies Waſſer z. B. wirkt, ſo viel ich weiß, auf keines der ſchweren und oxidirbaren Metalle irgendwie che-

miſch ein, da z. B. Zink, Zinn, Blei, Eiſen u. ſ. w. in der genannten Flüſſigkeit ihren Metallglanz vollkommen beibehalten; was offenbar nicht geſchehen könnte, wenn auch nur die dünnſte Oxidhülle auf der Oberfläche dieſer Subſtanzen im Waſſer ſich bilden würde. Kombinirt man nun eines der genannten Metalle, z. B. mit Platin und luftfreiem Waſſer zu einer geſchloſſenen Kette, ſo erhält man einen Strom, welcher vom oxidirbarern Metalle durch die Flüſſigkeit zum Platin gehe.

Dieſer Strom iſt allerdings ſchwach, und hört auch, in Folge der Polariſation des Platins und der Bildung einer Oxidhülle um das poſitivere oder oxidirbarere Metall, bald auf; aber es iſt denn doch ein Strom, der, gemäß dem oben ausgeſprochenen Satze, unter den erwähnten Umſtänden nicht auftreten ſollte.

Luftfreie Salzſäure greift das Kupfer nicht an; bilden wir aber eine Kette aus dieſem Metalle, Platin und Salzſäure, ſo liefert jene einen merklich ſtarken Strom, der vom Kupfer durch die Flüſſigkeit zum Platin geht. Ja ſelbſt eine Kette aus Platin, Gold und Salzſäure gebildet, iſt nicht ganz unwirkſam, wie dieß ein empfindliches Galvanometer zeigt, durch welches jene geſchloſſen wird.

Luftfreie Kali- oder Kochſalzlöſung zeigt auf Zink nicht die geringſte wahrnehmbare chemiſche Einwirkung, und doch weiß jeder Phyſiker, daß man mit den genannten Flüſſigkeiten und Zinkplatinelementen kräftige Volta'ſche Vorrichtungen conſtruiren kann.

Eine Auflöſung von vollkommen neutralem, ſchwefelſauren Zinkoxid, auf welche alſo nach unſern bisherigen chemiſchen Vorſtellungen metalliſches Zink ohne allen Einfluß

ſeyn ſollte, kann mit dieſem Metalle und Kupfer oder Platin noch eine wirkſame Kette bilden.

Bleihyperoxid, Platin und chemiſch reines Waſſer verhalten ſich gegen einander in chemiſcher Hinſicht vollkommen indifferent; werden aber dieſe Materien zur Kette verbunden, ſo vermögen ſie einen ſehr merklichen Strom zu erregen.

Brom oder Chlor zerlegen bei Abweſenheit des Lichtes das Waſſer ganz und gar nicht; wie aber von mir zu ſeiner Zeit gezeigt wurde, laſſen ſich mit jenen Elementarſtoffen, Waſſer und Platin oder Gold wirkſame Ketten zuſammenſetzen.

Waſſerſtoff, Waſſer und Platin verhalten ſich nach den Angaben der Chemiker völlig unthätig gegen einander; nichts deſto weniger kann man aber aus denſelben nach meinen Verſuchen ſtromerregende Vorrichtungen conſtruiren. Einen ganz analogen, oder eigentlich den gleichen Fall, haben wir in der Grov'ſchen Gasſäule, in welcher bekanntlich Sauerſtoff, Waſſerſtoff, Waſſer und Platin die Electromotoren ſind.

Alle die erwähnten Thatſachen, denen noch viele andere ganz ähnlicher Art beigefügt werden könnten, hat man nicht ohne einen Schein von Grund als Beweiſe gegen die Richtigkeit der chemiſchen Theorie des Galvanismus geltend zu machen geſucht und ſie als überzeugend ſprechende Erfahrungen zu Gunſten der Contactshypotheſe aufgeführt.

Bei Manchen der vorhin erwähnten Fälle ließe ſich vielleicht ſagen, und es iſt dieſe Meinung meines Wiſſens wirklich auch von mehrern Chemikern ſchon ausgeſprochen worden, daß das Waſſer durch die meiſten, wo nicht durch alle ſchweren Metalle ſchon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt werden dürfte; daß aber wegen der Unlöslichkeit der an der Oberfläche dieſer Metalle ſich bildenden Oxidhülle in

Waſſer dieſe Zerlegung ſchnell ein Ziel finde, und hiedurch der Schein veranlaßt werde, als ob überhaupt das Waſſer unter den erwähnten Umſtänden nicht zerſetzt werden könnte.

Nach dieſer Anſicht würde alſo der Strom, den man anfänglich mit einer Kette erhält, z. B. aus Zink, Platin und chemiſch-reinem Waſſer zuſammengeſetzt, ſeinen Urſprung in der oberflächlichen, durch das Waſſer bewerkſtelligten Oxidation des Zinkes nehmen, und müßte dieſer Strom aufhören, ſobald alle Punkte der Oberfläche des letztgenannten Metalles mit der Oxidhülle überzogen wären.

Ich will die Gründe nicht aufzählen, welche gegen die Annahme ſprechen, als vermöchten Zink, Eiſen und ähnliche Metalle das Waſſer ſchon bei gewöhnlicher Temperatur zu zerlegen, und als entſprängen aus dieſer Waſſerzerſetzung die Ströme, welche in der erwähnten Kette und andern ähnlichen beobachtet werden.

Des Umſtandes aber muß ich hier doch ausdrücklich gedenken, daß in analogen Fällen die vorhin berührte Anſicht durchaus nicht zuläßig iſt. Kupfer bildet mit Chlor eine Verbindung, die in Waſſer leicht löslich iſt, und das gleiche Metall, z. B. mit Platin voltaiſch verbunden, gibt mit Salzſäure eine wirkſame Kette ab. Der von einer derartigen Vorrichtung anfänglich hervorgebrachte Strom kann aber unmöglich erregt oder eingeleitet werden, in Folge einer Zerſetzung, welche das Kupfer für ſich allein in der Salzſäure bewerkſtelliget; denn meines Wiſſens wird dieſes Metall von der letzterwähnten Säure weder bei gewöhnlicher, noch bei höherer Temperatur angegriffen. Dieſe Unfähigkeit des Kupfers, die Salzſäure zu zerlegen, kann nun unmöglich denſelben Grund haben, weßhalb der vorhin angeführten Anſicht

zufolge, das Zink u. ſ. w. das Waſſer nicht merklich zu zerſetzen vermag. Es löst ſich nämlich das Chlorkupfer leicht in wäſſeriger Salzſäure auf, während das Zinkoxid u. ſ. w. ein entgegengeſetztes Verhalten gegen das Waſſer zeigt.

Wie in den angeführten, ſo in manchen andern Ketten ähnlicher Art, kann alſo der von ihnen erzeugte Strom ſeinen erſten Urſprung nicht nehmen in einer chemiſchen Thätigkeit, die zwiſchen einem Metalle derſelben und den in ihnen gebrauchten Flüſſigkeiten ſtattfindet, vor dem Schließen des Volta'ſchen Kreiſes.

Wenn nun aber ſolche Ketten nichts deſto weniger im geſchloſſenen Zuſtande wirkſam ſind, ſo bin ich doch weit davon entfernt, den durch ſie erzeugten Strom als von chemiſcher Thätigkeit unabhängig zu betrachten, und denſelben aus einem bloßen Contact verſchiedener Materien ableiten zu wollen, wie es die Anhänger Volta's thun; und am allerwenigſten bin ich geneigt, die Urſache der Stromerſcheinung in der Berührung der Metalle zu ſuchen, welche zur Conſtruktion der Ketten verwendet werden. Wie bereits bemerkt, ſteht meine Ueberzeugung, daß der Quell aller hydroelectriſchen Ströme in chemiſcher Thätigkeit von einer beſtimmten Art liege, feſter als je.

Wie viele Erörterungen nun auch ſchon in früherer und in der neueſten Zeit über das Verhältniß des Stromes zum Chemismus gepflogen worden ſind, und wie überflüſſig eine Fortſetzung derſelben Manchem der Anhänger der einen und der andern Theorie erſcheinen möchte, ſo will ich es dennoch wagen, dieſen Gegenſtand zur Sprache zu bringen, und meine Anſichten, die in einigen Beziehungen nicht unweſentlich von denen der wärmſten Vertheidiger der chemiſchen Theorie des

Galvanismus abweichen, darüber darzulegen. Indem ich mich aber einer ſolchen Arbeit unterziehe, hege ich die Hoffnung, daß dieſelbe Einiges dazu beitragen werde, endlich zwiſchen den Phyſikern eine Verſtändigung über die ſchon ſo lange ſchwebende Streitfrage herbeizuführen.

Von welcher Art auch immer die Urſache oder die Kraft ſeyn mag, durch welche die Elementarſtoffe befähiget werden, ſich unter einander zu ſcheinbar gleichartigen Körpern zu vereinigen und in dem neuen Verbindungszuſtand zu verharren, ſo viel iſt gewiß, daß irgend eine Veränderung in dieſem Zuſtande eintreten muß, wenn mit einem der beſagten Körper ein drittes Element in Berührung gebracht wird, das gegen den einen oder den andern Beſtandtheil der Verbindung eine merkliche chemiſche Anziehungskraft ausübt. Wählen wir, um unſere Ideen daran zu erläutern, das Waſſer als Beiſpiel. Sauerſtoff und Waſſerſtoff ſind in der genannten Verbindung mit einer gewiſſen Stärke zuſammengehalten, oder es befinden ſich, wenn man die gleiche Sache anders ausdrücken will, die chemiſchen Anziehungskräfte der erwähnten Elementarſtoffe im Waſſer in einem gewiſſen Zuſtande des Gleichgewichtes. Bringt man nun einen oxidirbaren Körper, wie z. B. Zink mit Waſſer, in Berührung, ſo wird derſelbe eine chemiſche Anziehung von gewiſſer Stärke gegen den Sauerſtoff des Waſſers ausübeu. In Folge dieſer ſtattfindenden Anziehung muß aber auch das chemiſche Verhältniß, das zwiſchen Sauerſtoff und Waſſerſtoff vor der Anweſenheit des Zinkes in Waſſer beſteht, verändert oder der Zuſtand des urſprünglichen chemiſchen Gleichgewichtes dieſer Elemente auf irgend eine Weiſe modifizirt oder geſtört werden. Es wird mit andern Worten unter den vorhin

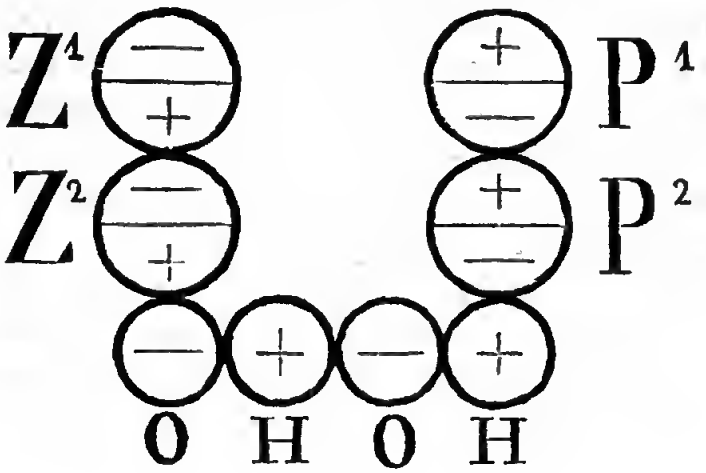
angegebenen Umständen in jedem Wassertheilchen der Sauerstoff nach zwei entgegengesetzten Richtungen hingezogen, einmal nach dem mit dem Wassermolecül in Berührung stehenden Zinke, und dann nach dem in diesem Molecül enthaltenen Wasserstofftheilchen.

Wie nun durch die geringste mechanische Molecülarveränderungen, die in einem Körper statt findet, das electrische Gleichgewicht desselben gestört wird, oder dessen Theilchen electrisch polarisirt werden, so hat auch die besprochene Veränderung, welche durch das Zink in der ursprünglichen chemischen Thätigkeit des Sauerstoffes zum Wasserstoff des Wassers verursacht wird, die electrische Polarisation der mit einander in Berührung stehenden Materien zur Folge. Es werden die dem Wasser zugekehrten Zinktheilchen positiv, die Sauerstoffseiten der das Zink begränzenden Wassermoleeüle negativ und die Wasserstoffseiten der gleichen Moleeüle positiv polarisirt. Versteht sich von selbst, daß die das Zink berührenden Wassertheilchen auf die ihnen benachbarten Wassermolecüle einen indueirenden Einfluß ausüben werden, diese letztere wieder auf die nächstfolgenden Theilchen, und so fort, bis alle unter einander zusammenhängende Wassermoleeüle in dem Zustande eleetrischer Entzweiung oder der Polarisation sich befinden. Wie nun von der Stelle, wo Zink und Wasser sich unmittelbar berühren, eine indueirende Wirkung durch die Wassertheilchen hindurch geht, so werden auch durch den Vorgang, der an dem erwähnten Orte statt findet, alle unter einander zusammenhängenden Zinktheilchen electrisch polarisirt und zwar in der Weise, daß diejenige Seite eines jeden solchen Theilchens, welche von dem Wasser abgewendet ist, die negative Polarität, die dem Wasser zuge-

kehrte Seite aber die positive Polarität zeigt. Setzt man nun in dieses so beschaffene, das heißt, polarisirte Wasser einen guten Leiter, oder, was dasselbe sagen will, eine leicht electrisch polarisirbare Materie, welche gegen den Sauerstoff des Wassers indifferent sich verhält, z. B. Platin, so werden die Seiten der Theilchen dieses Körpers, welche mit dem Wasser in unmittelbarer Berührung stehen, negativ, und die ein- oder vom Wasser abwärts gelegenen Seiten der gleichen Theilchen positiv electrisch werden, in Folge nämlich einer indueirenden Wirkung, welche von dem polarisirten Wasser auf das eingetauchte Platin ausgeübt wird.

Natürlich treten alle übrigen Moleeüle des Platins gleichfalls in den Zustand electrischer Entzweiung, und zwar so, daß diejenige Seite jedes Theilchens, welche vom Wasser abgewendet ist, positive Polarität, die dem Wasser zugekehrte Seite negative Polarität hat.

Folgende Zeichnung dürfte von dem electrischen Zustande, in welchem sich die Theilchen des Zinkes, Wassers und Platins befinden, eine klare Vorstellung geben:



Es iſt eine für ſich ſelbſt verſtandene Sache, daß der Zuſtand aller Theilchen der in Rede ſtehenden Verrichtung ſo lange andauert, als die Urſache, welche die Polariſation hervorgerufen, fortfährt wirkſam zu ſeyn, d. h. ſo lange, als die chemiſche Anziehung des Zinkes gegen den Sauerſtoff des Waſſers ſtattfindet. Hebt man aber die Berührung zwiſchen Zink und Waſſer auf, ſo gleichen ſich die entgegengeſetzt eleetriſchen Zuſtände, in welchen ſich der Waſſer- und Sauerſtoff jedes Waſſermoleeüles befinden, ſofort aus; was zur nothwendigen Folge hat, daß auch in den Platintheilchen ein ſolcher Ausgleichungsaet ſtattfindet.

Setzt man dagegen z. B. das Theilchen Z^1 unſerer Vorrichtung mit dem Theilchen p^1 in Berührung, ſo wird unter dieſen Umſtänden die negative Seite von Z^1 mit der poſitiven Seite P^1 in Contaet kommen, und werden ſich die entgegengeſetzten Zuſtände beſagter Theilchen gegenſeitig aufheben. In demſelben Augenblicke aber, in welchem dieſe Ausgleichungsthätigkeit in den erwähnten Theilen ſtattfindet, muß dieſelbe auch zwiſchen je zwei unmittelbar benachbarten Theilchen der ganzen Kette, alſo auch zwiſchen der poſitiven Seite eines das Waſſer berührenden Zinktheilchens und dem mit letzterm in Contaet ſtehenden negativen Sauerſtofftheilchen eines Waſſermoleeüles erfolgen. Ebenſo gleicht ſich der eleetro-negative Zuſtand eines Platintheilchens mit dem poſitiven Zuſtand des damit in Berührung ſtehenden Waſſerſtofftheilchens eines Waſſermoleeüles aus.

Die eleetriſche Ausgleichung nun, welche zwiſchen je einem Metalltheilchen und dem einen Beſtandtheil eines Waſſermoleeüles ſtattfindet, iſt ohne eine Zerlegung des letztern nicht möglich, indem eben dieſer Ausgleichungsaet als die wahre

und letzte Urſache der electriſchen Zerſetzung des Waſſers betrachtet werden muß.

Das am Zinke auf die eben beſchriebene Weiſe ausgeſchiedene Sauerſtofftheilchen muß ſich nun ſchon wegen der gewöhnlichen chemiſchen Beziehungen, in welchen es zu dem eben genannten Metalle ſteht, mit letzterm ſich zu einem Oxid vereinigen.

Da aber die electriſche Ausgleichung, welche zwiſchen dem poſitiven Waſſerſtoff des am Zink zerlegten Waſſermolecüles und dem negativ polariſirten Sauerſtoff des benachbarten Waſſertheilchens ſtattfindet, ebenfalls eine Zerſetzung des letztern nach ſich zieht, ſo wird der Waſſerſtoff des erſten Waſſertheilchens mit dem Sauerſtoffe des nächſtfolgenden zuſammentreten, weil im Momente der beſagten Ausgleichung die durch dieſen Akt freiwerdenden Waſſerelemente unter Umſtänden ſich befinden, welche der chemiſchen Vereinigung höchſt günſtig ſind. Es befinden ſich nämlich die beiden Elemente in dem naſcirenden Zuſtand.

Der eben beſchriebene Vorgang findet natürlich zwiſchen je zwei in unmittelbarer Berührung ſtehenden Waſſertheilchen entlang der ganzen Reihe von Waſſermoleeülen ſtatt, welche zwiſchen dem Zinke und dem Platin liegen, und es begreift ſich leicht, daß durch die Zerſetzung des Waſſertheilchens, welches unmittelbar am Platin liegt, die electrolytiſche Thätigkeit in den zwiſchen den Electroden unſerer Kette vorhandenen Waſſermoleeülen begünſtiget werden muß, inſofern nämlich beide an dieſen Electroden ſtattfindenden electrolytiſchen Actionen auf der einen Seite der Reihe der Waſſertheilchen freien naſcirenden Waſſerſtoff und auf der andern Seite derſelben freien naſcirenden Waſſerſtoff liefern.

Wie man leicht einſieht, iſt nach dieſer Betrachtungsweiſe die wirkliche Verbindung des Sauerſtoffes mit dem Zink unſerer Kette nur als ſekundäre Wirkung des Stromes oder des eleetriſchen Ausgleichungsactes anzuſehen und nicht als die Urſache oder die Quelle des Stromes ſelbſt. Iſt nun dieſe chemiſche Verbindung zwiſchen dem Sauerſtoff- und Zinkmoleeül vollzogen und befindet ſich im Waſſer eine Materie, welche das Zinkoxid von ſeinem Bildungsorte zu entfernen vermag, ſo wird hiedurch ein neues Zinktheilchen in Berührung mit einem Waſſermoleeül geſetzt, wird dieſes letztere, nebſt allen zwiſchen Zink und Platin liegenden Waſſerſtofftheilchen aufs Neue eleetriſch polariſirt; es erfolgt bei der Fortdauer der Schließung der Kette abermals eine Ausgleichung der eleetriſchen Gegenſätze zwiſchen je zwei benachbarten Theilchen des volta'ſchen Kreiſes und in Folge hievon die Zerſetzung neuer Waſſermoleeüle; und ſo geht Polariſirung und Depolariſirung, volta'ſche Strömung und Eleetrolyſe fort, bis die hiezu nöthigen Bedingungen aufhören erfüllt zu werden.

Setzen wir nun den Fall, daß man Waſſer zwiſchen zwei Metalle ſtelle, welche genau eine gleich ſtarke Anziehung gegen den Sauerſtoff dieſer Flüſſigkeit äußerten, ſo iſt klar, daß derſelbe unter dieſen Umſtänden nach entgegengeſetzten Richtungen hin gleich ſtark gezogen würde, und daß mithin die auf die Waſſertheilchen von den Metallen ausgeübten Wirkungen ſich gegenſeitig aufheben müßten, die Beſtandtheile dieſer Waſſermoleeüle alſo auch nicht polariſirt werden, und deßhalb beim Schließen einer derartigen Kette weder Strömungen noch eleetrolytiſche Thätigkeiten ſtattfinden könnten.

Brächte man aber Waſſer zwiſchen zwei Metalle, von denen das eine Affinität zum Sauerſtoff der genannten Flüſſigkeit hatte, größer als diejenige, welche der andere metalliſche Körper zum gleichen Sauerſtoffe beſitzt, ſo würde unter ſolchen Umſtänden das zwiſchen den Beſtandtheilen jedes Waſſermoleeüles beſtehende chemiſche Gleichgewicht geſtört werden, und zwar in einem Grade, welcher dem Unterſchiede der Oxidirbarkeit beider in Anwendung gebrachten Metalle proportional ſeyn müßte.

Da nun die Störung dieſes chemiſchen Gleichgewichtes zwiſchen den Beſtandtheilen der Waſſertheilchen auch die Aufhebung des eleetriſchen Gleichgewichtes nach ſich zieht, und dieſe um ſo bedeutender ausfällt, je größer jene iſt, ſo folgt hieraus, daß der Grad der eleetriſchen Polariſirung der zwiſchen zwei Metalle geſtellten Waſſermoleeüle auch proportional ſeyn muß dem Unterſchiede der Oxidirbarkeit der fraglichen metalliſchen Körper; oder, um die gleiche Sache anders auszudrücken, daß die Größe der eleetriſchen Spannung, in welche die Theile einer offenen Kette zu einander treten, gemeſſen wird durch die Größe des Unterſchiedes, welcher zwiſchen den Graden der Oxidirbarkeit der in die Conſtruction der Kette eingehenden Metalle beſteht.

Aus Voranſtehendem ergiebt ſich ferner, daß die eleetromotoriſche Kraft zweier Metalle, deren Verwandtſchaft zum Sauerſtoffe des Waſſers oder zum Anion eines andern Electrolyten vollkommen gleich ſtark wäre, Null ſeyn müßte. Da nun aber jedes Metall einen ihm eigenthümlichen Grad der Oxidirbarkeit eben ſo gut beſitzt, als es z. B. eine ſpezifiſche Dichtigkeit hat, ſo müſſen auch irgend zwei Metalle mit Waſſer voltaiſch verbunden, eine Kette bilden, die

einen Strom zu erregen oder die Wassertheilchen zu polarisiren vermag.

Die Grade der Oxidirbarkeit des Goldes und des Platins sind sich zwar ziemlich gleich; ganz so sind sie es aber doch nicht, denn ersteres Metall ist noch etwas leichter oxidirbar, als das letztere. Daher erhält man noch einen Strom, wenn beide Metalle mit Wasser zur Kette verbunden werden, welcher Strom vom Golde durch das Wasser zum Platin geht.

Dieser Strom ist allerdings so schwach, daß er nur durch sehr empfindliche Galvanometer nachgewiesen werden kann; er muß aber so seyn, da dessen Stärke dem Unterschiede der Oxidirbarkeit der beiden Metalle proportional ist.

Der unter den angeführten Umständen auftretende Strom zeigt auch eine sehr kurze Dauer, welche Thatsache ihre Erklärung darin findet, daß das negative Platin sehr rasch durch den an ihm ausgeschiedenen Wasserstoff so stark positiv polarisirt wird, um dem von dem oxidirbarern Gold auf das Wasser ausgeübten (polarisirenden) Einfluß das Gleichgewicht zu halten.

Ein solcher Gleichgewichtszustand muß um so schneller eintreten, als durch die Bildung einer unendlich dünnen Oxidhülle am Golde die unmittelbare Berührung zwischen diesem Metalle und dem Wasser gehemmt wird. Trifft man Vorrichtungen, durch welche der Wasserstoff vom Platin und das Oxid vom Golde entfernt wird in demselben Augenblick, in welchem sich diese Substanzen auf den beiden Metallen absetzen, so wird der von einer Goldplatinkette erzeugte Strom, obwohl äußerst schwach, doch eben so beständig seyn müssen, als es derjenige ist, den man von einer gewöhnlichen Daniell'schen oder Grove'schen Kette erhält.

Steht nun wirklich die Oxidirbarkeit eines Metalles in dem von mir angenommenen Zusammenhange mit seinem volta'schen Verhalten, so ist es eine von selbst verstandene Sache, daß die Stelle, welche ein metallischer Körper in der electrischen Spannungsreihe der Contactisten einnimmt, auch den Grad bezeichnet, welcher demselben Metalle in der Scale der Oxidirbarkeit der metallischen Substanzen zukommt. Vergleichen wir nun die Spannungsreihe der Metalle, welche man erhält, wenn dieselbe mit Wasser auf galvan-scopischem Wege ermittelt wird, mit der Scale der Oxidirbarkeit der gleichen Körper, wie sie sich aus den gewöhnlichen chemischen Erscheinungen ableiten läßt, so kann unserm Blicke unmöglich die große Uebereinstimmung entgehen, welche zwischen beiden Reihen besteht.

Wenn ich mich nicht sehr täusche, nehmen die Chemiker an, daß die Affinitätsverhältnisse der metallischen Elemente zu dem Sauerstoff nicht streng analog sind dem chemischen Verhalten der Metalle zu den übrigen nicht metallischen Körpern, oder daß aus den Graden der Oxidirbarkeit der Metalle kein ganz sicherer Schluß gezogen werden kann auf die Verwandtschaftsverhältnisse dieser Körper zum Chlor, Brom, Schwefel u. s. w. Wenn also ein Metall A zum Sauerstoff eine Verwandtschaft besitzt, die schwächer ist, als diejenige, welche ein Metall B zu demselben Metalloide hat, so folgt hieraus noch nicht mit Sicherheit, daß A gegen Chlor oder Schwefel z. B. eine Verwandtschaft äußere, schwächer als diejenige, welche B gegen das Chlor oder den Schwefel zeigt.

Da wir nun eine Anzahl von Electrolyten haben, in welchen andere Metalloide als der Sauerstoff die Rolle des

Anions ſpielen, wie dieß z. B. die einfachen Salzbilder, der Schwefel und das Selen, in ihren Verbindungen mit Waſſerſtoff thun, ſo folgt aus den vorhin gemachten Bemerkungen, daß die electriſchen Spannungsreihen der Metalle mit verſchiedenen Electrolyten ermittelt, nicht völlig mit einander übereinſtimmend ausfallen können. Dieſer Mangel an Uebereinſtimmung iſt wirklich durch vielfache Verſuche außer allen Zweifel geſtellt worden, und nicht ganz klein iſt die Zahl von Fällen, in welchen dieſelben zwei Metalle ein verſchiedenartiges volta'ſches Verhalten gegen einander zeigen, wenn dieſelben in verſchiedene electrolytiſche Flüſſigkeiten gebracht werden; ſo alſo, daß das gleiche Metall, welches in der einen Flüſſigkeit z. B. poſitiv gegen das zweite Metall ſich verhält, in der andern Flüſſigkeit ein umgekehrtes Verhalten zeigt.

Der Fall einer Verwechslung der volta'ſchen Rolle, welche dieſelben zwei Metalle in zwei verſchiedenen Flüſſigkeiten ſpielen, muß, gemäß den obigen Auseinanderſetzungen, immer dann eintreten, wenn das chemiſche Verhalten dieſer Metalle zu den Anionen der in Anwendung gebrachten Electrolyten ſich nicht gleich iſt, d. h. wenn die Verwandtſchaft eines und deſſelben Metalles zu den beiden Anionen der Electrolyten die Affinität des andern Metalles zu den gleichen Anionen nicht übertrifft, oder das entgegengeſetzte Verhalten zeigt.

Die Erfahrung lehrt allerdings, daß im Allgemeinen die Verwandtſchaftsverhältniſſe, welche zwiſchen den Metallen und dem Sauerſtoffe beſtehen, auch ähnlich ſind denjenigen, welche zwiſchen jenen Körpern und den Salzbildern, dem Schwefel, Selen u. ſ. w., ſtatt finden, woher es eben kommt, daß das volta'ſche Verhalten, welches die Metalle in nicht

sauerstoffhaltigen electrolytischen Flüssigkeiten zeigen, so häufig übereinstimmen mit demjenigen, welches dieselben Körper im Wasser bemerken lassen.

Indem man von den bisher entwickelten Grundsätzen ausgeht, läßt sich sehr leicht die Thatsache begreifen, gemäß welcher ein einziges Metall mit Wasser oder einem andern Electrolyten eine wirksame Kette zu bilden vermag. Denken wir uns die genannte oder eine andere Flüssigkeit electrolytischer Art zwischen zwei Stücke eines und desselben Metalles gestellt, von welchen das Eine eine vollkommen normale und reine Oberfläche besitzt, während die Oberfläche des andern Metallstückes irgend eine Modifikation in der Weise erlitten hat, daß hiedurch die chemische Anziehung des Metalles gegen den Sauerstoff des Wassers oder gegen das Anion eines andern Electrolyten entweder verstärkt oder geschwächt worden ist, so muß unter solchen Umständen nothwendigerweise eine Polarisation der electrolytischen Flüssigkeit erfolgen und beim Schließen der Kette ein Strom eintreten, der von dem normalen Metallstücke durch die Flüssigkeit zum modificirten geht, falls das letztere gegen das Anion des Electrolyten eine chemische Anziehung ausübt, schwächer als diejenige, welche das normale Metallstück gegen dasselbe Anion äußert. Bei entgegengesetzten Verhältnissen wird die Richtung des auftretenden Stromes die umgekehrte seyn.

Oberflächeveränderungen der erwähnten Art können in den Metallen durch sehr verschiedene Mittel bewerkstelliget werden; von welcher Beschaffenheit die besagten Modifikationen aber auch immer seyn mögen, darin stimmen sie durchschnittlich mit einander überein, daß sie durch Hüllen

veranlaßt werden, welche sich unter gegebenen Umständen auf der Oberfläche eines Metalles bilden.

Derartige Hüllen sind, je nach den Verumständigungen, unter welchen sie entstehen, äußerst dünne Schichten von einem Oxide des Metalles selbst, oder von einem Salze desselben, oder aber auch von einer Materie, in deren Zusammensetzung das Metall nicht eingeht.

Solche Hüllen, die immer noch einen merklichen Grad von Leitungsfähigkeit besitzen, müssen nun offenbar die Oberfläche des mit ihnen behafteten Metalles in der Art verändern, daß dieselbe gegen das Anion des Elektrolyten, welcher mit ihr in Berührung steht, entweder gar keine chemische Anziehung, oder doch nur eine merklich geschwächte ausüben kann. In dieser Aufhebung oder Schwächung der chemischen Anziehung des Metallstückes liegt nun eben der Grund, weßhalb dasselbe mit einem normalen Stücke des gleichen Metalles, volta'sch combinirt, eine wirksame Kette bildet; weßhalb der zwischen diese Stücke gestellte Elektrolyt elektrisch polarisirt werden kann; denn leicht ist einzusehen, daß unter so beschaffenen Umständen die beiden Enden einer continuirlichen Reihe der Molecüle eines Elektrolyten auf eine ungleiche Weise chemisch affieirt werden.

In manchen Fällen wird diese Ungleichheit auch noch durch den Umstand vergrößert, daß in den fraglichen Hüllen eine Materie vorhanden ist, welche auf das Kathion des Elektrolyten anziehend wirkt. Ein solcher Fall tritt ein, wenn besagte Hüllen z. B. aus gewissen Oxiden bestehen. Es versteht sich nun von selbst, daß unter derartigen Verhältnissen die Polarisation des Elektrolyten und folglich auch der durch ihre Aufhebung entstehende Strom stärker ausfallen

muß, als dieß geschieht, wenn die erwähnte Beziehung der Hüllen zu dem Kathion des Elektrolyten nicht statt findet.

Da der Aggregationszustand eines Körpers auf dessen chemisches Verhalten gegen andere Materien bisweilen einen nicht unmerklichen Einfluß ausübt, so ist der Fall recht wohl gedenkbar, daß zwei Stücke desselben Metalles, die sich in verschiedenen Zuständen des Zusammenhanges befinden, wenn an die beiden Enden einer Reihe elektrolytischer Molecüle gestellt, eine verschieden starke chemische Anziehung gegen das Anion derselben zeigen könnten, ohne daß das eine dieser Metallstücke auch nur mit der allerdünnsten Hülle einer fremdartigen Materie behaftet wäre. In einem solchen Fall müßte nun durchaus eine Polarisation der elektrolytischen Flüssigkeit eintreten, und beim Schließen der Kette eine Strömung statt finden, die so lange andauern würde, als der Unterschied in dem Aggregationszustande der beiden Metallstücke fortbestände.

Es ist für mich eine so gut als ausgemachte Sache, daß die Passivitätserscheinungen und die damit in so enger Verbindung stehenden volta'schen Phänomene auf Oberflächenveränderungen der beschriebenen Art beruhen, und ich bin überdieß der Meinung, daß die interessanten, von Fechner und andern Physikern beobachteten volta'schen Veränderungen, welche viele Metalle beim Eintauchen derselben in gewisse Flüssigkeiten erleiden, einen ganz ähnlichen Grund haben.

In allen diesen Fällen beruht die stattfindende Veränderung des normalen volta'schen Verhaltens eines Metalles auf einer Veränderung der normalen Stärke seiner chemischen Anziehung gegen das Anion eines Elektrolyten. Die

Modification des chemischen Verhaltens eines Metalles wird aber, wie schon vorhin bemerkt worden, veranlaßt entweder durch Ueberzüge, welche sich auf der Oberfläche eines sochen Körpers bilden, oder aber auch durch eine Veränderung im Cohärenzzustande der Oberfläche des Metalles.

Was den letztern Punkt betrifft, so erscheint es mir nichts weniger als unwahrscheinlich, daß Flüssigkeiten auf den Zusammenhangszustand der Theilchen der Oberfläche fester Körper einen verändernden Einfluß ausüben; denn wenn nach Mosers Versuchen die Oberfläche einer starren Materie durch die bloße Nähe eines andern Körpers modificirt wird, und wenn schon eine leise Berührung zwischen zwei festen Substanzen hinreicht, damit deren Oberfläche die Dämpfe, welche auf sie fallen, in anderer Weise verdichten, als dieß die unberührten Flächen der gleichen Materien gethan haben würden, so wäre es wirklich eine ganz außerordentliche Thatsache, wenn die innige Berührung eines flüssigen Körpers mit einer festen Materie auf den Cohärenzzustand der Oberfläche der letztern keinen modifizirenden Einfluß ausübte. Höchst wahrscheinlich finden solche Veränderungen in allen Fällen statt, wo feste und flüssige Körper in Berührung gerathen, und es fehlen uns nur noch die Mittel, durch welche wir in den Stand gesetzt werden, den veränderten Zusammenhangszustand zu erkennen. Wäre aber einmal außer Zweifel gestellt, daß jede Veränderung des Cohärenzzustandes eines Körpers auch eine Modifikation seines chemischen Verhaltens nach sich zöge, so müßte das Galvanometer das bequemste und sicherste Mittel seyn, uns zur Ermittlung der stattgefundenen Cohärenzveränderungen zu verhelfen, in denjenigen Fällen wenigstens, in welchen wir

es mit Metallen oder gutleitenden festen Körpern zu thun hätten.

Es ist eine von selbst verstandene Sache, daß in dem Falle, wo die normale chemische Anziehung eines Metalles gegen das Anion eines Electrolyten geschwächt wird, der so modificirte Körper gegen den normal gebliebenen negativ sich verhält; findet das Umgekehrte statt, so wird das veränderte Metall positiv gegen das gewöhnliche seyn. Ebenso versteht es sich von selbst, daß ein modificirtes Metall zu einem dritten metallischen Körper in einer volta'schen Beziehung stehen wird, verschieden von derjenigen, in welcher das normale Metall zu dem gleichen dritten Körper steht. Passives Eisen mit Platin bildet ein weniger kräftiges Element, als gewöhnliches Eisen mit dem letztgenannten Metalle. Passives Eisen ist gegen Kupfer oder Silber negativ, während aetives Eisen gegen die beiden letzten Metalle positiv sich verhält. Wohlbekannt ist auch, daß aetives Eisen zum passiven in dem gleichen volta'schen Verhältnisse steht, welches z. B. das Zink gegen Kupfer zeigt.

Es ist wohl hier der geeignete Ort, derjenigen Ketten Erwähnung zu thun, welche aus einem Metalle und zwei electrolytischen Flüssigkeiten zusammengesetzt sind.

Als das interessanteste Beispiel derselben ist gewiß diejenige zu betrachten, die man aus Wasser, Salzsäure und Gold erhält.

Diese Kette liefert erfahrungsgemäß einen Strom, der vom Gold in die Salzsäure und von dieser in das Wasser geht. Dieser Strom ist allerdings schwach, und hört wegen der schnell erfolgenden positiven Polarisation des Goldes, welches in das Wasser taucht, bald auf eine meßbare Stärke zu haben.

Die Entstehung des fraglichen Stromes beruht auf der einfachen Thatsache, daß das Gold zum Chlor der Salzsäure eine chemische Verwandtschaft besitzt, größer als diejenige welche dasselbe Metall zum Sauerstoffe des Wassers hat. Da nämlich in der erwähnten Kette Wasser- und Salzsäure so zwischen das Gold gestellt sind, daß am äußern Ende der Reihe der Wassermolecüle ein Stück des genannten Metalles, und am äußern Ende der Reihe der Salzsäuretheilchen ebenfalls Gold sich befindet, so wird letzteres durch seine gegen das Chlor ausgeübte chemische Anziehung die Salzsäuremolecüle polarisiren. Eine solche Wirkung sucht das Gold, das auf die Seite des Wassers gestellt ist, auch auf die Theilchen dieses Electrolyten hervorzubringen.

Wären nun die chemischen Anziehungen der beiden Goldstücke gegen die Anione der beiden electrolytischen Flüssigkeiten gleich stark, so müßten sich diese Wirkungen gegenseitig aufheben, und könnten somit die zwischen das Gold gestellten Electrolyten nicht polarisirt werden. Da aber die Affinität des Goldes zu dem Anion der Salzsäure die Verwandtschaft des gleichen Metalles zu dem Anion des Wassers überwiegt, so muß eine Polarisation der Theilchen beider Flüssigkeiten erfolgen, deren Grad dem Stärkeunterschied der vom Golde gegen das Chlor und den Sauerstoff ausgeübten Anziehungen proportional ist. Auch müssen unter solchen Umständen alle Chlorseiten der Salzsäuremolecüle, und in Folge hievon auch die Sauerstoffseiten der Wassertheilchen gegen das Goldstück gerichtet seyn, welches in die Salzsäure eintaucht, während die Wasserstoffseiten beider Electrolyten dem im Wasser stehenden Goldstücke sich zuwenden.

Schließt man eine so beschaffene Kette, so wird, gemäß den weiter oben stattgefundenen Auseinandersetzungen, das Chlor des mit dem Golde in unmittelbarer Berührung stehenden Salzsäuremolecüles eine chemische Verbindung mit diesem Metalle eingehen; es wird der Wasserstoff des Säuremoleeüles, welches an das Wasser grenzt, mit dem Sauerstoff eines Theilchens dieses Electrolyten sich vereinigen, und wird endlich am Golde, das in das Wasser taucht, freier Wasserstoff auftreten.

Würde nun dieser Wasserstoff auf das Gold nicht den bekannten polarisirenden Einfluß ausüben, oder würde jener Körper im Augenblicke seines Auftretens entfernt werden, so müßte eine continuirliche Strömung statt finden, und das Gold in der wässerigen Salzsäure sich als Chlorid auflösen.

Ein solcher Zweck wird nach den schönen Versuchen Grove's in der That erreicht, wenn man in unserer Kette dem Wasser verhältnißmäßig viel Salpetersäure zufügt. Letztere nämlich, falls dieselbe einen gewissen Concentrationsgrad besitzt, vermag, wie dieß jedem Electro-Chemiker so wohl bekannt ist, naseirenden Wasserstoff in sich aufzunehmen, indem mit diesem ein Theil des Sauerstoffes der Säure zu Wasser sich vereiniget.

Aus voranstehender Erörterung läßt sich leicht abnehmen, daß alle volta'schen Vorrichtungen, welche aus zwei verschiedenen Electrolyten und einem Metalle zusammengesetzt sind, wirksame Ketten bilden müssen, falls das hiebei angewendete Metall zu dem Anion des einen electrolytischen Körpers eine chemische Verwandtschaft besitzt, größer als die Affinität des gleichen Metalles zu dem Anion des andern Electrolyten. Auch wird aus dieser Erörterung ferner klar,

daß die Stärke des auftretenden Stromes proportional seyn muß dem Unterschiede, welcher zwischen den beiden eben erwähnten Affinitätsgrößen statt findet. Vergleichen wir nun die scheinbar so verschiedenartigen Umstände, unter welchen wirksame Ketten gebildet werden können, etwas genauer mit einander, so zeigt es sich sofort, daß dieselben im Wesentlichen nicht von einander abweichen. In allen hydroelectrischen Vorrichtungen sehen wir nämlich die allgemeine Bedingung erfüllt, daß an den beiden Enden einer stetig zusammenhängenden Reihe electrolytischer Molecüle sich (leitende) Körper befinden, welche auf das Anion der besagten Molecüle eine verschieden starke chemische Anziehung ausüben.

Aus der Allgemeinheit dieser Bedingung folgt daher auch, daß sie auf sehr verschiedene Arten erfüllt werden kann; die hauptsächlichsten derselben möchten aber wohl folgende seyn:

1. Dadurch, daß man nur einen Electrolyten zwischen zwei verschiedene Metalle stellt;
2. Dadurch, daß man einen Electrolyten zwischen zwei Stücke desselben Metalles stellt, von denen das Eine in Beziehung auf dessen chemisches Verhalten zu dem Anion (oder auch zu dem Kathion) des Electrolyten irgend eine Veränderung erlitten hat;
3. Dadurch, daß man zwischen zwei vollkommen gleiche Stücke desselben Metalles zwei Electrolyten stellt, deren Anione verschieden stark von den Metallstücken angezogen werden;
4. Auch dadurch, daß man zwischen verschiedene Metalle zweierlei Arten von Electrolyten stellt, wobei es sich von selbst versteht, daß die Metalle eine verschieden

ſtarke Anziehung gegen die Anione der electrolytiſchen Flüſſigkeit ausüben müſſen.

Es wird wohl kaum der ausdrücklichen Erwähnung bedürfen, daß auch andere als metalliſche Körper an das eine oder das andere Ende einer ſtetigen Reihe electrolytiſcher Moleeüle geſtellt werden können, um dieſe zu polariſiren. Je nach dem chemiſchen Verhalten, das ſolche Körper zu dem Anion oder Kathion eines Electrolyten zeigen, werden deſſen Moleeüle in dieſem oder jenem Sinne polariſirt werden.

Wird mit dem einen Ende einer Reihe von Waſſertheilchen, z. B. Chlor, in Berührung gebracht, ſo muß unter dieſen Umſtänden eine Störung des chemiſchen Gleichgewichtes dieſer Moleeüle ſtatt finden, und müſſen ſich deren Waſſerſtoffſeiten nach dem Chlore richten. Setzt man nun das eine Ende eines Platinbogens mit dem Chlor, und das andere Ende des gleichen Bogens mit irgend einem Waſſertheilchen der erwähnten Reihe in Berührung, ſo wird ein Strom entſtehen müſſen, der von dieſem andern Ende des Platinbogens durch das Waſſer zum Chlore geht, während dieſes mit dem Waſſerſtoff des Waſſers ſich chemiſch vereiniget.

Befindet ſich dagegen an dem Ende einer ſtetigen Reihe von Waſſermoleeülen eine nichtmetalliſche Subſtanz, die zum Anion dieſer Reihe irgend eine chemiſche Anziehung ausübt, ſo wird eine Polariſation der Waſſertheilchen ſtatt finden, welche entgegengeſetzt iſt derjenigen, die in dem vorhin betrachteten Falle das Clor veranlaßt.

Eine ſolche Subſtanz iſt z. B. die ſchweflichte Säure welche das Beſtreben hat, mit dem Sauerſtoffe des Waſſers ſich zu verbinden. Dieſes Beſtreben iſt hinreichend, um die

Wassertheilchen zu polarisiren, und unter den geeigneten Umständen einen Strom in Bewegung zu setzen.

Stellt man an das Ende einer Reihe von Wassermolecülen einen Körper, welcher zu dem Anion derselben, an das andere Ende dieser Reihe eine Substanz, die zu dem Kathion dieser Molecüle eine chemische Anziehung äußert, so ist klar, daß die fragliche Reihe der electrolytischen Wassertheilchen unter einem gedoppelten polarisirenden Einfluß sich befindet, und die hiebei ins Spiel kommenden electromotorischen Kräfte sich gegenseitig verstärken. Eine Reihe solcher electrolytischer Molecüle, die an dem Einen ihrer Enden z. B. Chlor, an dem andern Ende schwefligte Säure hat, muß daher, wenn durch einen leitenden Bogen zum volta'schen Kreise geschlossen, einen Strom erregen, stärker als derjenige, welcher auftritt in dem Falle, wo entweder nur Chlor oder nur schwefligte Säure unter sonst gleichbleibenden Umständen zur Anwendung kommt.

Es ist kaum nöthig zu bemerken, daß meine Wasserstoffplatinkette, wie auch die neue Grove'sche Gassäule, volta'sche Vorrichtungen sind, welche, obwohl einige Eigenthümlichkeiten darbietend, dennoch in die Klasse der vorhin besprochenen Combinationen gehören. Daß die Chlor-Wasserstoffkette ein hieher gehöriges Beispiel ist, versteht sich ohnehin ganz von selbst.

Bevor ich meine Bemerkungen über den Quell der hydroelectrischen Ströme schließe, sei es mir erlaubt, noch eine Art von Kette zu besprechen, die ein nicht geringes wissenschaftliches Interesse besitzt, und in welcher einige Erscheinungen auftreten, die dem Chemiker von besonderer Wichtigkeit seyn müssen.

Das Bleihyperoxid ist eine chemische Verbindung, von der allgemein angenommen wird, daß sie in Berührung mit reinem Wasser nicht die geringste Veränderung erleide. In der That ist die Zusammensetzung des fraglichen Oxides so, daß man schwer einsieht, welche Art von chemischer Wechselwirkung zwischen ihm und dem Wasser statt finden sollte. Wird nun aber das Bleihyperoxid an das eine Ende einer Reihe von Wassermolecülen gestellt, so werden diese durch jenes Oxid polarisirt, und setzt man das eine Ende eines Platinbogens mit dem Hyperoxid und das andere Ende des gleichen Bogens mit einem Wassertheilchen der fraglichen Reihe in Berührung, so entsteht ein Strom, der aus dem Wasser in das Hyperoxid geht. Letzteres wird unter diesen Umständen zu Protoxid reducirt, und der negativ polarisirte Zustand, in welchen das mit dem Wassertheilchen unmittelbar in Berührung stehende Ende des Metallbogens tritt, beweist, daß zu gleicher Zeit auch Wasser electrolysirt wird.

Welches ist nun die chemische Ursache, die in der erwähnten Hyperoxidkette den Strom hervorruft, oder von welcher Art ist die chemische Anziehung, welche auf die electrolytischen Wassermolecüle ausgeübt wird, und deren electrische Polarisation veranlaßt?

Auf das Anion dieser Wassertheilchen kann das Bleihyperoxid nicht wohl anziehend wirken, da letzteres das Maximum von Sauerstoff enthält, welchen das Blei aufzunehmen im Stande ist; und in der That beweist auch die Richtung, in welcher der Strom unserer Kette kreist, daß in dieser die Wasserstoffseiten der Wassermolecüle gegen das Hyperoxid gerichtet sind, oder, was hier dasselbe sagen will, daß von Seite des Hyperoxides eine chemische Anziehung

gegen das Kathion des Wassers ausgeübt wird. Diese Anziehung kann aber das Hyperoxid als solches nicht äußern, und wir können den Sitz dieser Ziehkraft wohl nur einzig und allein in dem Sauerstoff der fraglichen Verbindung suchen.

Wie vermag aber der bereits gebundene Sauerstoff des Hyperoxides eine chemische Anziehung auszuüben gegen den Wasserstoff des Wassers, der ebenfalls im chemisch gebundenem Zustande sich befindet?

Sollte man nicht annehmen dürfen, daß der Sauerstoff des Wassers und derjenige des Bleihyperoxides in einem solchen Zustande des chemischen Gleichgewichtes sich befänden, daß dieses Gleichgewicht beim Contacte beider Verbindungen nicht mehr gestört würde und folglich auch die Wassertheilchen durch das Hyperoxid nicht polarisirt werden könnten?

Es ist eine den Chemikern recht wohlbekannte Thatsache, daß die Hälfte des Sauerstoffes, enthalten im braunen Bleioxid, eine große Geneigtheit zeigt, sich abzutrennen und mit leicht oxidirbaren Materien zu verbinden, und ich habe in der ersten Abhandlung dieses Werkchens auf den Umstand aufmerksam gemacht, daß das zweite Mischungsgewicht des Sauerstoffes des fraglichen Hyperoxides eine chemische Verwandtschaft gegen viele oxidirbare Stoffe äußert, größer als diejenige, welche ungebundener oder freier Sauerstoff zu denselben Materien zeigt.

Welches nun auch immer die Ursache der Erhöhung dieser Verwandtschaft seyn mag, jedenfalls gehört diese Affinitätssteigerung zu den offenkundigsten Thatsachen der Chemie, und ist daher sehr leicht einzusehen, daß ein solcher Umstand in dem Falle, der uns eben jetzt beschäftiget, von entscheidender Wichtigkeit ist, indem durch ihn in der That die

electromotorische Kraft der Hyperoxid- und anderer ähnlichen Ketten ganz und gar bedingt wird.

Denken wir uns an das eine Ende einer Reihe von Wassertheilchen ein Moleeül Bleihyperoxides gestellt, so muß den eben gemachten Bemerkungen zufolge die eine Hälfte des Sauerstoffes dieses Oxides eine chemische Anziehung gegen den Wasserstoff desjenigen Wassertheilchens ausüben, welches mit dem Oxidmoleeül in unmittelbarer Berührung steht, und zwar eine Anziehung stärker als diejenige selbst, welche freier Sauerstoff gegen den im Wasser gebundenen Wasserstoff äußern würde.

Jede chemische Anziehung nun, welche gegen den Wasserstoff des äußersten Gliedes unserer Wassermoleeülreihe ausgeübet wird, rühre diese Anziehung von diesem oder jenem Körper her, muß in dem chemischen Verhältniß des zwischen den Bestandtheilen des fraglichen äußersten Wassermoleeüles besteht, eine Veränderung veranlassen, oder das ursprünglich zwischen ihnen bestandene chemische Gleichgewicht stören, dadurch aber auch in diesen Bestandtheilen einen electrischen Gegensatz hervorrufen oder dieselben polarisiren. Hat nun ein solcher Vorgang einmal in dem äußersten Wassermoleeül statt gefunden, so versteht es sich von selbst, daß eine gleiche Störung des chemischen wie des electrischen Gleichgewichtes in allen unter einander zusammenhängenden Wassertheilchen eintreten muß, und daß nun alle Bedingungen erfüllt sind, damit beim Schließen einer solchen Kette ein Strom und alle mit ihm zusammenhängenden Erscheinungen Platz greifen.

Da das zweite Mischungsgewicht des Sauerstoffes des Bleihyperoxides es ist, welches die beschriebene Anziehung gegen den Wasserstoff des Wassers ausübt, so erhellt hieraus,

daß der gleiche Sauerstoff in unserer Kette ganz dieselbe Rolle übernimmt, welche das Chlor in der Chlorkette spielt, und daß der chemischen Thätigkeit dieses Sauerstoffes somit auch die in der Hyperoxidkette statt findende Stromerregung zugeschrieben werden muß.

Und wie in jener Kette, falls sie geschlossen ist, das Chlor mit dem Wasserstoff des Wassers sich vereiniget, so verbindet sich in der geschlossenen Hyperoxidkette die Hälfte des Sauerstoffes, enthalten in braunem Bleioxid, auch mit dem Wasserstoff des mit diesem Oxide in unmittelbarer Berührung stehenden Wassermoleeüles.

In ähnlicher volta'scher Weise wirken andere metallischen Hyperoxide, wie z. B. diejenigen des Mangans und des Silbers und in einem ganz ausgezeichneten Grade so die Chromsäure. Unter allen bis jetzt bekannt gewordenen Sauerstoffverbindungen ist es die letztgenannte Säure, welche am bereitwilligsten einen Theil ihres Sauerstoffes an oxidirbare Materien abgiebt, oder in welcher ein Theil ihres Sauerstoffes den höchsten Grad chemischer Erregtheit besitzt, d. h. in demjenigen Zustande sich befindet, in welchem die chemische Ziehkraft dieses Elementarstoffes gegen oxidirbare Körper am kräftigsten ausgeübt wird.

Den weiter oben entwickelten Grundsätzen zufolge, muß daher auch durch die Berührung zwischen Chromsäure und Wasser eine starke Polarisation der Theilchen der letzten Verbindung veranlaßt, und unter den geeigneten Umständen ein Strom erregt werden, der die Zersetzung der Chromsäure als nothwendige Folge nach sich zieht.

Eine sehr interessante Kette, welche übrigens mit denen der Hyperoxide und der Chromsäure eine nicht geringe

Aehnlichkeit hat, iſt diejenige, in deren Zuſammenſetzung Chlor und Chlorwaſſerſtoffſäure eingeht. Befindet ſich nämlich ein Theilchen freien Chlores an dem einen Ende einer Reihe von Salzſäuremoleeülen, und wird das Ganze zwiſchen die beiden Enden eines Platinbogens geſtellt, ſo entſteht ein Strom, welcher von der Salzſäure in das Chlor geht, und demnach eine Richtung hat, die zeigt, daß ſich das Chlormoleeül negativ gegen die Chlorwaſſerſtoffſäure verhält.

Beſagtes Chlortheilchen, in dem Augenblick, wo die fragliche Kette geſchloſſen wird, vereiniget ſich mit dem Waſſerſtoff des ihm (dem Chlore) benachbarten Säuremoleeüles, das Chlor des letztern verbindet ſich mit dem Waſſerſtoff des nächſtgelegenen Salzſäuretheilchens, und geht ſo Zerſetzung und Bildung von Säure fort, bis das letzte Säuretheilchen eleetrolyſirt iſt, und ein Moleeül Chlores an der poſitiven Eleetrode der Kette frei auftritt.

Würde nun dieſes Moleeül an dem Orte ſeiner Ausſcheidung verbleiben, ſo müßte es ſofort wieder auf die mit ihm in Berührung ſtehende Reihe der Salzſäuretheilchen polariſirend einwirken und einen Strom veranlaſſen, deſſen Richtung entgegengeſetzt wäre derjenigen, in welcher der primitive Strom durch die Kette gegangen. Es würde daher an dem Ende der Reihe unſerer Säuremoleeüle, wohin urſprünglich freies Chlor gebracht worden, wieder ein Theilchen dieſes Elementes im freien Zuſtande auftreten; es würde dasſelbe aber auch zum zweiten Male wieder verſchwinden und einen Strom erregen, der am andern Ende der Säuremoleeüle wieder ein Chlortheilchen in Freiheit ſetzte.

Man ſieht leicht ein, daß wenn es möglich wäre, die Kette in der angegebenen Weiſe einzurichten, dieſelbe unauf-

hörlich thätig seyn würde, indem sie in dem einen Augenblicke einen Strom nach dieser Richtung, in dem folgenden Augenblicke einen Strom nach der entgegengesetzten Richtung in Bewegung setzte. Eine so beschaffene Kette müßte freilich unwirksam erscheinen, da die Zeit, in welcher zwei aufeinander folgende entgegengesetzte Strömungen statt finden, unendlich klein ist.

Ketten nun, aus Chlor und Chlorwasserstoffsäure gebaut, erweisen sich in der Wirklichkeit als wirksame, wie dieß aus der Thatsache erhellt, daß sich chlorhaltige Salzsäure gegen gewöhnliche Säure negativ verhält.

Der Grund, warum in einer solchen die volta'sche Strömung wahrnehmbar ist, und immer in einer und eben derselben Richtung statt findet, läßt sich leicht einsehen. Die Menge des Chlores, die in dem Augenblicke, wo die Strömung beginnt, an der positiven Electrode der Kette frei auftritt, ist nicht so groß, als die Menge des freien Chlores, welches die negative Electrode oder denjenigen Theil des Platinbogens umgiebt, welcher in die chlorhaltige Säure taucht. Auch verbindet sich wohl ein Theil des ausgeschiedenen Chlores mit dem Platin der positiven Electrode. Es muß also auch die polarisirende Wirkung, welche auf dieser Seite der Kette auf die zwischen den Electroden liegenden Sauertheilchen ausgeübt wird, stärker seyn als diejenige, welche auf der andern Seite unserer Vorrichtung statt findet.

Das an der positiven Electrode sich ausscheidende Chlor kann aber nicht wirkungslos gegen die zwischen den Electroden liegenden Salzsäuretheilchen bleiben, und muß die electromotorische Thätigkeit des freien Chlores, das an der negativen Electrode sich befindet, schwächen, und zwar in einem

Grade, der im Allgemeinen bedingt wird durch den Unterschied der Mengen des an beiden Electroden vorhandenen freien Chlores. Da nun bei geschlossener Kette das Chlor immer mehr an der positiven Electrode sich anhäuft, an der negativen dagegen an Menge sich vermindert, so muß endlich ein Zeitpunkt eintreten, wo die Mengen des freien Chlores, von welchen die beiden Electroden der Kette umgeben sind, sich sich vollkommen gleichen. Ist aber einmal eine solche Gleichheit eingetreten, so wird aus leicht einsehbaren Gründen jede Strömung aufhören, d. h. Stromgleichgewicht stattfinden.

Daß nun freies Chlor einem Salzsäuremoleeül seinen Wasserstoff, daß ein Theil des Sauerstoffes, enthalten in den metallischen Hyperoxiden oder in der Chromsäure, einem Wassertheilchen seinen Wasserstoff entzieht, daß überhaupt in gegebenen Fällen ein Körper a^1 aus einer Verbindung ab unter Ausscheidung von a mit b sich zu vereinigen vermag, muß auf den ersten Blick äußerst räthselhaft und unbegreiflich erscheinen. Allein diese Thatsachen werden erklärlich

1. aus der Annahme, daß freies Chlor oder Sauerstoff, der in einem gewissen Verbindungszustand sich befindet, eine chemische Anziehung auf den Wasserstoff der Salzsäure oder auf den des Wassers ausübt, und dadurch das ursprünglich chemische Verhältniß, in welchem die Bestandtheile der genannten Electrolyten zu einander stehen, abändert;
2. aus der Thatsache, daß durch eine derartige Veränderung des chemischen Verhältnisses oder des chemischen Gleichgewichtes, das zwischen den Bestandtheilen eines electrolytischen Körpers besteht, diese Bestandtheile in entgegengesetzt electrische Zustände treten oder polarisirt werden

3. aus dem Erfahrungssatze, gemäß welchem zwei sich berührende heterogene Moleeüle, welche in entgegengesetzt electrischen Zuständen sich befinden, eine chemische Verbindung unter einander eingehen im Augenblicke, wo zwischen diesen Zuständen eine Ausgleichung stattfindet.

Was nun die unter 1. enthaltene Annahme betrifft, so scheint mir die Richtigkeit derselben so zu sagen von selbst sich zu verstehen.

Denkt man sich nun vor ein Moleeül der zusammengesetzten Materie a b ein Theilchen des Elementes b' in der Weise gestellt, daß die Anordnung folgende wäre b' a b, so würde unstreitig das vordere b' auf a nicht wirkungslos bleiben können; es würde dieses b' gegen a eine Anziehungskraft ausüben, deren Richtung entgegengesetzt wäre derjenigen, nach welcher dasselbe a von dem hintern b gezogen wird.

Es müßte daher auch unter diesen Umständen das ursprüngliche zwischen a und b bestehende Anziehungsverhältniß eine Veränderung erleiden, oder das anfänglich zwischen a und b obwaltende chemische Gleichgewicht gestört werden.

Warum nun eine derartige Veränderung in dem Anziehungsverhältniß der Bestandtheile eines Electrolyten auch eine Störung des electrischen Gleichgewichtes oder eine Polarisation zur Folge hat, ist uns eben so wenig bekannt, als wir wissen, warum z. B. bei der mechanischen Zertheilung eines Glimmerstückchens die Fragmente desselben electrisch erregt werden, oder warum durch das Reiben der Körper electrische Erscheinungen an denselben auftreten. Das fragliche Verhalten ist eine fundamentale Thatsache, ein allgemeiner Erfahrungssatz, der sich bis jetzt nur erweisen, nicht aber erklären läßt.

Daß heterogene Stoffe, welche in unmittelbarer Berührung stehen, und in entgegengesetzt electrischen Zuständen sich befinden, eine chemische Verbindung unter einander eingehen, in dem Augenblicke, wo sich diese Zustände ausgleichen, davon liefert die Electrolyse den allerbündigsten und bekanntesten Beweis. In derselben vereiniget sich z. B. der positiv erregte Wasserstoff eines zwischen den Electroden liegenden Wassermoleeüles mit dem negativ erregten Sauerstoff eines angrenzenden Wassertheilchens im Momente, wo eine Ausgleichung dieser electrischen Gegensätze statt findet, und es tritt hiebei eben auch der in chemischer Hinsicht eben so auffallende als interessante Umstand ein, daß ein Wasserstofftheilchen den Sauerstoff, mit dem es ursprünglich verbunden war, verläßt, um nichts anderes zu thun, als mit dem Sauerstoff eines andern Wassermoleeüles zu Wasser zusammenzutreten. Ein gleiches Verhalten findet bei der Electrolyse aller electrolytischen Verbindungen statt.

Es darf deßhalb auch nicht die mindeste Verwunderung erregen, wenn obigen Bemerkungen zufolge unter gegebenen Umständen der Sauerstoff eines Hyperoxydes mit dem Wasserstoffe eines Wassermoleeüles, oder ein Theilchen freien Chlores mit dem Wasserstoff eines Salzsäuremoleeüles sich vereiniget, wenn also in dem einen Fall Sauerstoff durch Sauerstoff, in dem andern Falle Chlor durch Chlor ausgeschieden wird.

Sind nun die Grundsätze, welche in dieser Abhandlung aus einander gesetzt worden, wirklich auf Thatsachen gestützt, und ist die chemische Anziehungskraft in der That als die Ursache der hydroelectrischen Ströme zu betrachten, so muß jeder Physiker die Wichtigkeit einsehen, welche eine solche

Theorie der volta'schen Erscheinungen für die ferner auf diesem Gebiete anzustellenden Forschungen haben muß.

Während die Contactshypothese, so weit ich dieselbe verstehe, dem Electriker keine eigentlichen Anhaltspunkte gewährt; während der Forscher, der sich von ihr in seinen Untersuchungen ausschließlich leiten läßt, das heißt bei denselben gänzlich von den chemischen Verhältnissen der von ihm in Wechselwirkung gesetzten Materien absieht, keinen Schritt vorwärts sieht, gewissermaßen im Dunkeln tappt und nicht im Stande ist, in vielen Fällen auch nur eine Vermuthung über die möglichen Resultate seiner Versuche zu hegen, erweist sich die chemische Theorie als eine sichere Führerin, zeichnet sie dem Forscher die mannigfaltigsten Wege vor, die zu Entdeckungen führen, giebt sie hundert Mittel an die Hand zum Hervorrufen neuer Erscheinungen, ist sie mit einem Worte eine Mutter, die täglich Neues gebärt, die den Schatz der Wissenschaft fortwährend bereichert und somit gegen ihre Nebenbuhlerin gewaltig absticht, welche so zu sagen zur Unfruchtbarkeit verdammt ist.

Wirft man auch nur den oberflächlichsten Blick auf die neueste Geschichte der volta'schen Wissenschaft, so muß jedem Unbefangenen die Richtigkeit der so eben gemachten Bemerkungen einleuchten; denn er kann nicht umhin sich davon zu überzeugen, daß alle wichtigen und werthvollen Entdeckungen auf diesem Gebiete nicht von Contactisten, sondern von Naturforschern gemacht worden sind, die den Grundsätzen der chemischen Theorie huldigen. Und wenn sie auch Manchem unangenehm klingen und gewisse Eitelkeiten verletzen mag, die Behauptung nämlich, daß die englischen Physiker im Laufe der letzten fünfzehn Jahre bei weitem das Meiste

auf dem volta'ſchen Felde der Forſchung geleiſtet haben, ſo ſpricht dieſelbe doch nichts deſto weniger eine unbeſtreitbare und offenkundige Thatſache aus. Ihnen verdanken wir, um von nichts Anderm zu reden, eine genaue Kenntniß der chemiſchen Vorgänge, welche in hydroelectriſchen Vorrichtungen ſtatt finden, ihnen die Ermittelung des ſo wichtigen Verhältniſſes, welches zwiſchen chemiſcher Thätigkeit und volta'ſcher Strömung beſteht, ihnen die ſo außerordentlichen Verbeſſerungen unſerer Ketten und Säulen.

Und die Männer, welche dieſe großen Verdienſte um die Wiſſenſchaft ſich erwarben, und die Anſichten, unter deren Einfluß ſo wichtige Ergebniſſe erhalten worden, ſie brauchen nicht genannt zu werden, ſie ſind der wiſſenſchaftlichen Welt wohl bekannt.

Wäre es in der Geſchichte der Wiſſenſchaft nicht der blindeſte aller Zufälle, wäre es nicht die unbegreiflichſte aller Thatſachen, wenn die Anhänger einer grundloſen Hypotheſe im Laufe einer langen Zeit die ſchönſten Entdeckungen hätten machen können, wenn dieſelben täglich noch wiſſenſchaftliche Reſultate der intereſſanteſten Art erhalten, während die Vertheidiger und Beſitzer der wahren Theorie bei dieſen wiſſenſchaftlichen Gewinnſten das Zuſehen haben, und ſich mit der etwas undankbaren Rolle begnügen müſſen, nach ihren Anſichten die von den Gegnern gefundenen Thatſachen zu deuten.

Lebhaft davon überzeugt, daß der deutſchen Phyſiker Verdienſte um die Erweiterung der volta'ſchen Wiſſenſchaft denen der engliſchen Forſcher nicht ſo ſehr nachſtehen würden, wäre von jenen nicht ſo lange die Contactshypotheſe feſtgehalten worden, und mit Sicherheit darauf rechnend,

daß von dem Augenblick der Verabſcheidung der alten Lehre an von uns mit größerm Erfolg auf dem ſo fruchtbaren Boden des Voltaismus gearbeitet werden wird, muß ich wünſchen, daß die voranſtehende Abhandlung Einiges dazu beitrage, eine Veränderung in den jetzigen Anſichten der deutſchen Phyſiker zu bewerkſtelligen, und die Letztern zum Betreten einer neuen Bahn zu veranlaſſen. Hat mein ſchwaches Bemühen eine ſolche Folge, ſo iſt einer der Zwecke, die ich beim Abfaſſen dieſer Arbeit im Auge hatte, erreicht.

Druckfehler.

Seite	3.	Zeile	6.	lies	befinden anstatt befindet.
„	12.	„	1.	„	verdichtet anstatt verdichter.
„	14.	„	12.	„	im anstatt in.
„	28.	„	13.	„	gewonnen anstatt genommen.
„	45.	„	2.	„	Schwefelsäure anstatt Schwefelstoffsäure.
„	49.	„	8.	„	Basen anstatt Säuren.
„	51.	„	18.	„	verdiene anstatt verdienen.
„	53.	„	27.	„	$\overset{:::}{Ph} + H$ anstatt $\overset{:::}{Ph} + \dot{H}$.
„	59.	„	3.	„	Chemiker zwei anstatt zwei Chemiker.
„	63.	„	29.	„	kohlensaurer Kalk anst. kohlensaures Kali.
„	64.	„	27.	„	Sauer anstatt Säure.
„	67.	„	2	„	ein Viertel Mischungsgewicht anstatt ein Mischungsgewicht.
„	84.	„	7.	„	Molecülarveränderung anstatt Molecülarveränderungen.
„	84.	„	10.	„	dem anstatt der.
„	84.	„	11.	„	Verhältniß anstatt Thätigkeit.
„	87.	„	29.	„	Sauerstoff anstatt Wasserstoff.
„	89.	„	2.	„	eine eine Affinität anstatt eine Affinität.
„	89.	„	3.	„	hätte anstatt hatte.
„	91.	„	9.	„	galvanoscopischen anst. galvanscopischen.

In der gleichen Verlagshandlung sind erschienen:

Fischer, Prof. Friedr., die Naturlehre der Seele für Gebildete. gr. 8. 1835. 5 fl. od. 3 Rthlr.

— — — Lehrbuch der Psychologie für akademische Vorlesungen u. Gymnasialvorträge. gr. 8. 1838. 1 fl. 12 kr. od. 18 gr.

— — — Der Somnambulismus. Vollständig in 3 Bänden. gr. 8. 1840. geh. 6 fl. od. 3 Rthlr. 18 gr.

Erster Band: Das Schlafwandeln und die Vision. 2 fl. od. 1 Thlr. 6 gr.

Zweiter Band: Der thierische Magnetismus. 1 fl. 48 kr. oder 1 Rthlr. 3 gr.

Dritter Band: Das Hellsehen und die Besessenheit. 2 fl. 12 kr. od. 1 Rthl. 9 gr.

Jung, K. G., Prof. Dr., Ueber die seitliche Erhabenheit in dem Lateral-Ventrikel des menschlichen Gehirnes. Mit 4 lith. Abbild. gr. 4. 1844. geh. 40 kr. od. 10 gr.

Merian, Prof. Em., Beiträge zur Geognosie, 2 Bde. mit Karten. 3 fl. 20 kr. Auch unter den besondern Titeln:

I. Uebersicht der Beschaffenheit der Gebirgsbildungen in den Umgebungen von Basel, mit besonderer Hinsicht auf das Juragebirge im Allgemeinen, m. einer Karte des Kantons Basel u. 1 Steintafel. gr. 8. 1821. 1 fl. 20 kr. od. 20 gr.

II. Geognostische Uebersicht des südlichen Schwarzwaldes. Mit Karte. gr. 8. 1842. 2 fl. od. 1 Rthlr. 6 gr.

Meyer, Dr. Th., Untersuchungen über das Carcinom der Leber und einiger anderer pathologisch-anatomischer Abnormitäten desselben Organes. Mit 1 lith. Tafel. gr. 8. 1843. geh. 42 kr. od. 10 gr.

Miescher, Dr. Prof. Fr., Beschreibung und Untersuchung des Monostoma bijugum. Mit 1 col. Tafel. gr. 4. 1838. geh. 1 fl. od. 15. gr.

Mittheilungen aus dem Reisetagebuche eines deutschen Naturforschers. England. gr. 8. 1842. geh. 4 fl. od. 2 Rthlr. 12 gr.

Rengger, Dr. J. R., Naturgeschichte der Säugethiere von Paraguay. 8. 1830. 3 fl. od. 1 Rthlr. 18 gr.

Schönbein, Chr. Fr., Beobachtungen über die Wirkungen des Zitteraals. gr. 8. 1841. geh. 20 kr. od. 5 gr.

B.19038

52 587 A2

DATE DUE

SE 5 '76			

DEMCO 38-297

B 19035

52 587 A2

DATE DUE

SE 5 '76

DEMCO 38-297

DEMCO
STAPLE-SET BINDER
Gray, Pressboard

89119128825

b89119128825a